

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1934-1935

N° 19

Étude d'une plante du Laos,
le "HANG-HOM", liane parfumée

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le Juin 1935

PAR

ANDRÉ THÉNINT,

PHARMACIEN DE LA FACULTÉ DE PARIS

JURY { MM. Em. PERROT, Président.
R. DELABY, Chargé de Cours.
M. MASCRÉ, Agrégé.



ORLÉANS

SOCIÉTÉ NOUVELLE DE L'IMPRIMERIE DU LOIRET

37-39, rue du Bourdon-Blanc, 37-39

1935

Étude d'une plante du Laos,
le "HANG-HOM", liane parfumée

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le Juin 1935

PAR

ANDRÉ THÉNINT,

PHARMACIEN DE LA FACULTÉ DE PARIS

JURY

{ MM. Em. PERROT, Président.
R. DELABY, Chargé de Cours.
M. MASCRÉ, Agrégé.



ORLÉANS

SOCIÉTÉ NOUVELLE DE L'IMPRIMERIE DU LOIRET

37-39, rue du Bourdon-Blanc, 37-39

1935

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.

P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I.

P. DESPORT, *Secrétaire*, ✱, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, O. ✱, ☉ I.	Botanique générale.
PERROT, O. ✱, ☉ I.	Histoire naturelle des médicaments.
COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I.	Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, O. ✱, ☉ I.	Chimie analytique.
GORIS, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. ✱, ☉ I.	Physique.
DAMIENS, ✱, ☉ I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, ☉ I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ☉ I.	Chimie organique.
LUTZ, ✱, ☉ I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, ☉ I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I.	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires :

MM. BÉHAL, G. O. ✱, ☉ I., DELÉPINE, O. ✱, ☉ I., Membres de l'Institut;
M. GUERBET, ✱, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, ✱, ☉ I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I.	Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.
PICON, ☉ I.	Chimie minérale et Minéralogie.
BACH, ☉ I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, ✱, ☉ I.	MM. BACH, ☉ I.
PICON, ☉ I.	BEDEL, ☉ I.
MASCRÉ, ☉ I.	RÉGNIER, ☉ I.
FLEURY, ☉ I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, ☉ I., <i>agré</i> gé, chargé des T. P. de 1 ^{re} année	Chimie générale.
FLEURY, ☉ I., et RÉGNIER, ☉ I., <i>agré</i> gés, chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, ☉ I.	Micrographie.
LEROUX, ☉ I.	Physique.
DEVAL, ✱, ☉ I.	Microbiologie.
DELABY, ✱, ☉ I., PICON, ☉ I., et MASCRÉ, ☉ I. :	

*agré*gés, chargés des travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, ☉ I.



IN MEMORIAM

A MON PÈRE

*Je fus le but principal de sa
vie, il a été pour moi un guide
sûr et éclairé. Hommage de mes
sentiments reconnaissants et pro-
fondément attristés.*

A MA MÈRE

*En témoignage de ma profonde affection
et de ma reconnaissance.*

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR ÉMILE PERROT

Officier de la Légion d'Honneur,
Membre de l'Académie de Médecine,
Membre de l'Académie d'Agriculture,
Membre de l'Académie des Sciences coloniales.

*Qui m'a fait le grand honneur
de présider cette thèse.*

*En témoignage de mon pro-
fond respect.*

A MA FAMILLE

A MES AMIS

INTRODUCTION

La Faculté de Pharmacie de Paris possède, à l'heure actuelle, un Musée de Drogues simples d'origine végétale d'une richesse véritablement unique, tant par le nombre que par la variété des échantillons qu'il renferme.

La réunion de toutes ces drogues, surtout de celles provenant des contrées lointaines ou peu explorées, a exigé, on le conçoit, des recherches patientes et un effort soutenu de la part des éminents Maîtres qui se sont succédé à la Chaire de Matière médicale : d'abord le Professeur GUIBOURT, puis le Professeur Gust. PLANCHON, enfin et surtout le titulaire actuel, M. le Professeur Emile PERROT.

Il est juste d'ajouter que pareille richesse et pareille diversité n'ont pu être acquises que grâce à l'étroite et très souvent amicale collaboration qui existe entre ces savants et leurs nombreux correspondants éloignés de la Métropole ; nous voulons désigner MM. les Gouverneurs, Administrateurs, Médecins, Pharmaciens, Ingénieurs agronomes, etc., en service dans les Colonies.

Parmi les collections spéciales de ce Musée, on remarque notamment celle d'Indochine, renfermant plusieurs centaines de produits qui figurèrent d'abord aux Expositions coloniales de Marseille de 1906 et de 1922, avant de parvenir à la Faculté de Pharmacie de Paris.

C'est ainsi qu'en 1907, M. P. HURRIER, pharmacien, fut délégué à Marseille par M. le Prof^r Emile PERROT et put recueillir un nombre considérable d'échantillons provenant des diverses parties de l'Indochine. La nomenclature, comme les caractères de ces drogues, furent condensés dans

une Thèse que notre distingué confrère soutint à cette époque.

Nous signalerons aussi une collection de tout premier ordre constituée par les soins d'un mandarin annamite, M. NGUYEN-THIEN-THAN, et dont une partie reste encore à étudier.

A la suite, enfin, de l'Exposition coloniale internationale de Vincennes, en 1931, qui fut particulièrement retentissante, la Faculté de Pharmacie de Paris reçut également, à la requête de M. le Prof^r Em. PERROT, de très nombreux produits exotiques parfaitement conservés, et accompagnés, pour la plupart, d'indications précieuses sur leur origine botanique ou géographique, leurs usages indigènes, etc. Certaines de ces drogues sont nouvelles, ne figurant pas dans les collections précédemment réunies.

Notre confrère et ami, M. André INGÉ, qui fit un inventaire rapide des échantillons provenant de l'Exposition de Marseille (1922), avait trouvé parmi ceux-ci une liane laotienne appelée **Hang-Hom** dont les racines exhalaient un parfum agréable très net, proche de celui de la Vanille. Il entreprit de rechercher les connaissances peut-être acquises sur cette liane et de poursuivre l'étude de celle-ci.

Après un début encourageant, il se fit envoyer de notre lointaine colonie des échantillons botaniques et une assez grande quantité de racine.

Il fut assez heureux pour extraire le produit odorant de la racine, puis il en commença l'étude analytique. Il acquit la conviction que ce principe n'était ni la vanilline, ni le pipéronal, ni la coumarine, mais pouvait vraisemblablement être un isomère de la vanilline.

En même temps, il commençait l'étude botanique de la plante ainsi que des recherches bibliographiques. Malheureusement, un concours de circonstances ne lui permit plus de continuer ce travail si heureusement commencé.

C'est alors que M. le Prof^r Em. PERROT nous chargea de continuer et de terminer cette étude.

Nous nous devons de remercier avec empressement notre

ami M. A. INGÉ qui nous remit les matériaux et les documents réunis par lui avec beaucoup de temps et de patience. Nous lui adressons l'expression de notre amitié et l'assurance de notre entière gratitude.

Nous nous faisons un devoir de remercier très vivement tous ceux qui nous aidèrent en vue de ces recherches scientifiques, dans le seul but de contribuer par là même au développement économique et à l'amélioration générale de notre Colonie.

De ce chef, nous sommes particulièrement reconnaissant à MM. les Gouverneurs généraux MERLIN, PASQUIER dont la fin si tragique nous a profondément attristé ; et à M. GARNIER, Résident supérieur, puis directeur de l'Agence économique de l'Indochine à Paris, qui, dès le début, ont manifesté l'intérêt qu'ils portaient à ce travail.

Nous devons une particulière gratitude à M. CREVOST, qui fut jusqu'à l'an dernier Directeur des services agricoles du Tonkin et du Musée Maurice LONG, à Hanoï ; on connaît sa compétence éclairée et l'activité remarquable qu'il déploie depuis si longtemps pour tout ce qui concerne notre riche dépendance indochinoise ; il a mis à notre disposition, avec son amabilité coutumière, des renseignements que sa haute érudition rendait particulièrement précieux.

A la mémoire de M. BARTHELEMY, Commissaire du Gouvernement à Xieng-Khouang, récemment décédé, nous garderons notre reconnaissance attristée.

M. MARSEILLE, chargé de la direction de la Station agricole à Xieng-Khouang, nous fut d'un grand secours dans les recherches botaniques en nous adressant, par l'intermédiaire de M. l'Inspecteur général Yves HENRY, un rapport très documenté dont l'établissement a nécessité de sa part une véritable exploration dans la forêt.

Il serait ingrat d'oublier MM. DAUGEARD, Commissaire du Gouvernement, PACCARD, négociant à Xieng-Khouang, et plus près de nous le Docteur J. CARBOT, de l'Agence économique de l'Indochine à Paris, qui facilitèrent grandement

la récolte et l'envoi toujours difficile des échantillons nécessaires aux expérimentations entreprises.

En outre, il est de notre devoir de remercier également M. le Professeur agrégé Henri LABBÉ, de la Faculté de Médecine de Paris, de l'intérêt qu'il a témoigné, lui aussi, à ce modeste travail.

C'est grâce à la compétence particulière sur la flore de l'Indochine et à la grande courtoisie de M. F. GAGNEPAIN, Prof^r adjoint à la Chaire de Botanique du Muséum national d'Histoire Naturelle de Paris, que l'identification de la plante étudiée a pu être établie. Qu'il reçoive, ici, l'assurance de notre entière gratitude.

M. R. DELABY, chargé de cours à la Faculté de Pharmacie de Paris, Secrétaire général de la Société Chimique de France, doit aussi être remercié pour les conseils qu'il nous a donnés et qui ont permis de mener à bien la partie chimique de ce travail.

Nous sommes également reconnaissant à M. le Professeur agrégé MASCRÉ, pharmacien en chef de l'Hôpital Lariboisière, qui, après s'être intéressé à nos recherches, a bien voulu, avec MM. les Professeurs PERROT et DELABY, faire partie du Jury de cette Thèse.

Pour avoir mis spontanément à notre disposition les ressources du laboratoire des Hautes-Etudes, et avoir bien voulu nous guider dans la pratique des mesures cryoscopiques délicates, nous adressons à M^{lle} M.-Th. FRANÇOIS, Docteur ès sciences, Chef de travaux à l'Ecole Pratique des Hautes Etudes scientifiques, l'expression de nos sentiments reconnaissants.

A M. le D^r R. WEITZ, Assistant à la Chaire de Matière Médicale, qui nous a apporté le secours de son érudition, particulièrement dans le travail ingrat de bibliographie et de traduction, nous présentons l'assurance de notre amitié et de notre reconnaissance.

Enfin, nous ne voudrions pas tarder plus longtemps à remercier notre Maître, M. le Professeur Emile PERROT,

Membre de l'Académie de Médecine et de l'Académie des Sciences coloniales, bien connu dans les milieux coloniaux pour sa haute compétence et son indéfectible dévouement à la France d'outre-mer, de la confiance qu'il nous a témoignée en nous engageant dans l'étude de cette liane et de l'honneur qu'il nous a fait en nous accueillant dans ses nouveaux laboratoires.

PLAN DE LA THÈSE

	Pages
INTRODUCTION	7

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DE LA LIANE HANG-HOM

CHAPITRE PREMIER. — Généralités. (Aire géographique, habitat, récolte et commerce, usage).....	14
CHAPITRE II. — Etude botanique.	
A. — Cycle végétatif.....	21
B. — Etude morphologique et organoleptique.	
a) Racine	25
b) Tige	29
c) Feuille	32
d) Fleur	34
e) Fruit	37
f) Graine	38
C. — Etude anatomique.	
a) Racine	39
b) Tige	42
c) Feuille	44
d) Fruit	46
e) Graine	48
D. — Identification. — Diagnose.....	49
E. — Essai de classification.....	54
CHAPITRE III. — Etude comparative de l'Hanghomia avec l'Hemidesmus	57

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

CHAPITRE PREMIER. — Extraction du produit odorant.	
A. — Essais préliminaires (distillation, extractions par les solvants)	65

	Pages
B. — Traitement industriel.	
a) Extraction par le benzène (essence concrète)....	71
b) Reprise par l'alcool (essence absolue).....	72
c) Distillation dans le vide de l'essence absolue ...	73
CHAPITRE II. — Etude du produit odorant.	
A. — Principaux caractères.	
a) Caractères physiques.....	76
b) Caractères chimiques	77
B. — Etude de la constitution chimique.	
a) Recherche et dosage des éléments	78
b) Détermination du poids moléculaire. — Cryos- copie	80
c) Caractérisation des fonctions chimiques et dosage	85
d) Positions des groupements fonctionnels	98
C. — Préparation de l'aldéhyde para-méthoxysalicyli- que.	
a) Obtention de l'aldéhyde résorcylique.....	108
b) Méthylation de l'aldéhyde résorcylique... ..	109
D. — Identification du produit naturel avec l'adéhyde préparé	111
CHAPITRE III. — Etude du produit odorant dans la plante.	
A. — Dosages du produit odorant.	
a) Dans la racine.....	112
b) Dans la tige.....	113
B. — Essai de localisation du produit odorant dans les cellules de la racine.....	114
C. — Recherche sur la provenance glucosidique du pro- duit odorant	117
CHAPITRE IV. — Etude des alcaloïdes.	
A. — Recherche des alcaloïdes	121
B. — Extraction industrielle des alcaloïdes.....	122
CONCLUSIONS	125
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	129

PREMIÈRE PARTIE

Étude de la Liane Hang-Hom

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

Les renseignements de tout ordre que nous pouvions posséder au début de ces recherches sur la liane **Hang-Hom** étaient fort rares.

La plante était, pour ainsi dire, complètement indéterminée et, à notre connaissance, n'avait jamais été l'objet d'un travail quelconque.

Les seules informations que nous pûmes recueillir, à ce moment, furent celles trouvées dans quelques catalogues publiés lors des expositions coloniales, où la liane en question fut présentée.

En 1922, les lots provenant de l'Exposition de Marseille et qui devaient servir de base à cette étude, étaient accompagnés des indications suivantes :

Liane odorante **Hang-Hom**.

Provenance : Laos.

Le rapport établi à l'occasion de cette grande manifestation n'était pas davantage explicite et se contentait d'ajouter :

« M. CREVOST signale sous les noms de **Nan-Thuc** et de

Hang-Hom, deux plantes à rhizomes aromatiques qu'il suppose appartenir à la famille des Aracées » (1).

Toutefois, auparavant, M. CREVOST rédigeant, en 1905, un Catalogue complet des produits devant figurer à la première Exposition de Marseille, s'était exprimé ainsi :

Hang-Hom. Racines odoriférantes d'une liane de ce nom ; Xieng-Khouang ; Laos.

« Se trouve en assez grandes quantités dans la région de Xieng-Khouang, surtout dans le Muong-Koun et le Muong-Khan. Pousse à l'état spontané dans les mamelons boisés. On la rencontre le plus souvent dans les bosquets et forêts clairières, très rarement dans la grande forêt.

« Sa végétation est, paraît-il, très lente. La tige atteint de faibles dimensions. La racine, au contraire, qui forme le produit marchand, atteint de grandes proportions. Les racines de cette liane, utilisées par les indigènes qui la brûlent en guise d'encens, n'ont jusqu'ici fait l'objet d'aucun commerce ».

« D'après M. PIDANCE, Chef du service de l'Agriculture au Laos, on pourrait récolter et livrer annuellement 60.000 kgs de racines » (2).

La plante est encore citée dans l'ouvrage *L'Indochine*, publié en 1911 par le Commissariat de l'Indochine à l'Exposition internationale de Roubaix (3).

Au chapitre des essences, parfums et produits de distillation (p. 151), il y est signalé, en effet, la possibilité d'exploiter « plusieurs plantes spontanées à fleurs ou racines odorantes (frangipanier, champac, jasmin, sambac, *hang-hom*, etc.) disséminées dans toute l'Indochine ».

(1) Exposition coloniale internationale de Marseille, 1922. Rapport de M. C. CREVOST sur les Produits d'origine végétale, plantes à parfum, p. 228 et 234.

(2) C. CREVOST. — Catalogue complet des produits destinés à l'Exposition coloniale de Marseille. 1 brochure, Hanoï, 1905.

(3) *Commissariat de l'Indochine à l'Exposition de Roubaix*. — L'Indochine. Paris, 1911, CHALLAMEL, édit. 1 vol. in-8°, 214 pages.

La présence de la liane **Hang-Hom** à ces trois expositions révèle donc l'intérêt que l'on attachait déjà à cette plante et le désir que l'on avait de la faire connaître davantage.

Nous avons une confirmation de cet état d'esprit dans une revue des végétaux aromatiques publiée par M. GATTEFOSSÉ où il est dit textuellement :

« Cette plante (la liane **Hang-Hom**) est certainement du plus haut intérêt et mériterait une étude plus approfondie » (1).

À part ces renseignements succincts, nous n'avons rencontré aucune trace de la liane laotienne dans les ouvrages classiques et toute la documentation publiée ci-après émane, soit de nos recherches, soit de la correspondance que nous avons échangée pendant plusieurs années avec diverses personnalités de la colonie.

Aire géographique. — Le Laos, pays d'origine de cette plante, est situé, comme on le sait, au centre même de la péninsule indochinoise. Son territoire est limité au Nord par la province du Yunnan et le Tonkin, à l'Est et au Sud par l'Annam et le Cambodge, à l'Ouest par le « Grand Fleuve » le Mékong, qui le sépare du Siam.

Il est divisé en dix circonscriptions administratives dont l'une des plus importantes, le Tran-Ninh, est constitué par un vaste plateau d'une altitude moyenne de 1.200 mètres, présentant des vallées de 400 à 600 mètres et quelques sommets voisins de 1.600 mètres de hauteur.

De ce plateau naissent de nombreuses rivières qui rejoignent en pente douce, au Sud, le Mékong, ou bien se déversent au Nord-Est dans le golfe du Tonkin.

Le climat du Laos, et celui de la province de Xiengkhouang qui nous intéresse ici spécialement, est le plus constant et l'un des plus tempérés de toute l'Indochine. Il est en général chaud et humide.

(1) J. GATTEFOSSÉ. — Végétaux aromatiques de l'Indochine. *La Parfumerie moderne*, nov. 1919, X, p. 193.

Il existe deux saisons : la saison humide ou saison des pluies, d'Avril à Octobre, avec la mousson du Sud-Ouest, où la température atteint et dépasse 34° C. ; la saison sèche, de Novembre à Mars, avec la mousson du Nord-Est, époque pendant laquelle le climat devient plus clément (20 à 25°) et les nuits notablement plus fraîches.

Au cours de cette sorte d'hiver réparateur, la température sur les hauteurs peut s'abaisser considérablement. Dans la vallée même, les pluies sont peu nombreuses ; elles se déversent surtout sur les hauteurs, à cause du froid relatif qui y règne.

Habitat. — La liane Hang-Hom vit de préférence, pour ne pas dire exclusivement, à la lisière des forêts et sur le pourtour des mamelons boisés.

D'après les déclarations unanimes de nos correspondants, elle n'existe pas dans la grande forêt elle-même, mais seulement dans les clairières situées au cœur de cette forêt. Elle semble préférer les endroits modérément ombragés, largement aérés, et quelque peu humides.

Ses lieux de prédilection se rencontrent toujours à des altitudes supérieures à 800-900 mètres. Au-dessous, on ne trouve pas la plante, et vers 1.500 mètres on remarque sa disparition.

C'est sur le plateau du Tran-Ninh que nos correspondants, à plusieurs reprises, ont signalé la liane **Hang-Hom**, notamment à Xieng-Khouang, chef-lieu du district. En dehors de Xieng-Khouang, M. CREVOST n'a pas eu l'heur d'apercevoir la liane, mais il nous a été affirmé cependant que sa présence était possible dans le Savannakhet, territoire situé au Sud du Tran-Ninh, dans la partie la plus rétrécie du Laos, à la hauteur de Hué, port situé sur la Mer de Chine.

Les régions où elle croît peuvent différer sensiblement par la nature de leur sous-sol, mais, le plus souvent, ce sont des terrains à couche argilo-siliceuse, toujours perméables. Comme la racine, ainsi que nous le verrons plus loin, se

tient presque continuellement dans la partie supérieure humifère, la question du sous-sol n'offre donc pas une grande importance.

Le climat le plus favorable, c'est-à-dire celui de la floraison et de la fructification (Avril à Juin) est caractérisé, nous le rappelons, par des pluies abondantes et de fortes chaleurs. Toutefois, il nous est mentionné que l'évolution très lente du fruit n'est pas entravée par les rigueurs de l'hiver, au cours duquel le thermomètre peut quelquefois descendre assez bas.

Récolte et commerce. — C'est la racine qui, probablement, par sa richesse en produit odorant, constitue l'organe le plus intéressant, donc marchand et susceptible d'être récolté.

Cette récolte est d'autant plus aisée à effectuer que la racine est traçante, presque pas ramifiée, à peine enterrée et se prête fort bien à un simple arrachage.

Seules, les conditions actuelles de la prospection peuvent donner lieu à des difficultés, car, ainsi qu'il a déjà été dit, la liane **Hang-Hom** ne se trouve que très rarement dans les parages immédiats de Xieng-Khouang.

Pour s'en approvisionner suffisamment, il faut s'éloigner vers les clairières de la forêt, en des contrées presque désertes, peuplées seulement de fauves, en sorte qu'une partie de l'expédition doit assurer la protection des travailleurs, d'une façon identique à ce qui se pratiquait jadis, en ces pays, lors de la recherche des lianes à caoutchouc, aujourd'hui délaissées depuis l'extension formidable de la culture de l'*Hevea* en Extrême-Orient.

Au point de vue des quantités pouvant être recueillies, nous avons déjà cité le témoignage de M. PIDANCE, autrefois chef de l'Agriculture au Laos, affirmant la possibilité d'amasser annuellement 60.000 kilogs de ces racines. Dans une note ultérieurement communiquée par le Commissaire du Gouvernement à Xieng-Khouang, ce nombre est diminué

de moitié. Plus récemment, un de nos correspondants s'engage à pouvoir fournir 5 à 6 tonnes par an.

S'il devenait intéressant d'envisager une exploitation, ces chiffres trop différents n'offriraient pas une base assez sûre, et des notions plus concordantes seraient nécessaires.

M. CREVOST, dans une première lettre, précise que certains Laotiens font le commerce de la drogue, en colportant et vendant les racines séchées, à raison de 0 dollar 30 le kilog (environ 3 à 4 francs).

Cette assertion n'a pas été confirmée par d'autres informateurs qui, à la suite d'enquêtes auprès des indigènes, ont conclu à l'inexistence de tout échange ou transaction analogue, concernant ce produit.

Cela s'expliquerait d'ailleurs facilement d'après ce que nous savons maintenant de l'usage local de la liane **Hang-Hom**.

Usages. — Tous les indigènes connaissent parfaitement cette plante, mais uniquement à cause de l'odeur qui en émane.

Ils ne l'emploient que pour des besoins très limités, non généralisés.

Ainsi, dans quelques pagodes de divers centres laotiens, les racines séchées seraient brûlées en guise d'encens, comme offrande aux dieux.

C'est également dans un but religieux que, pendant la fête des eaux, Hat Chau Hua, ou Bonl Hot (jeter de l'eau aux bonzes), les racines séchées et broyées sont mises à macérer dans l'eau. Après décantation, le liquide ainsi parfumé sert à laver les pieds des bonzes, en ce jour de cérémonie, ou bien est répandu à terre au moment de la grande procession.

A un autre point de vue, plus personnel, les Laotiens confectionnent une sorte de crème de beauté en pulvérisant finement l'écorce de la racine séchée et en l'incorporant à du miel et à de la graisse de porc.

Lors de réjouissances locales ou familiales, les femmes se mettent de cette pommade sur les lèvres et les hommes

s'en servent aussi pour en oindre les poils de leur moustache !

Plus souvent, les mêmes racines sont placées dans les coffres à vêtement, ou encore sont utilisées pour parfumer également les « chiques » de bétel.

Le latex, non élastique, n'est pas employé comme source de caoutchouc; et nous n'en avons pas trouvé trace, en effet, dans les publications de M. ACHARD concernant diverses lianes à caoutchouc du Laos (1), ni dans celles du D^r SPIRE, sur les diverses Apocynacées à caoutchouc (2).

Quant aux aigrettes soyeuses qui terminent les graines, elles ne sont l'objet d'aucun usage, bien que celles de certaines plantes voisines de la liane **Hang-Hom** aient donné lieu à quelques applications.

En médecine ou en thérapeutique, la plante ne possédant pas, semble-t-il, d'action physiologique véritablement marquée, il n'est pas étonnant que nos correspondants aient signalé l'absence complète de la drogue chez les pharmaciens chinois, établis au Laos et dont la pratique, comme celle de toutes les peuplades anciennes (est-il besoin de le rappeler ?), repose entièrement sur la phytothérapie.

Le parfum seul est donc recherché.

(1) ACHARD. — Sur les lianes du Haut-Laos. *Bull. écon. de l'Indochine*, 1902.

(2) C. SPIRE. — Contribution à l'étude des Apocynées, et en particulier des lianes indo-chinoises. *Th. Doct. ès Sc. naturelles*, Paris, 1905, CHALLAMEL, édit., 1 fasc. in-8°, 187 pp. et 36 pl. (in : *Travaux du Laboratoire de Matière médicale de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris*, vol. II, 1904-1905).

CHAPITRE II

ÉTUDE BOTANIQUE

A. — Cycle végétatif

D'après M. MARSEILLE, la liane **Hang-Hom** entre en végétation à la fin du mois de Février.

La racine est nettement traçante, très longue, peu ramifiée, sauf à son extrémité ; elle court *presque à la surface du sol*, en épousant les formes du terrain.

Il est rare de la voir pénétrer en terre à plus de 10 à 12 cm., ce qui se produit pourtant quand la racine passe sous une autre, mais aussitôt elle remonte obliquement pour se maintenir entre 3 et 8 cm. de la surface.

Il existe deux variétés, l'une à racines rouges, l'autre à racines blanchâtres. Les racines rouges semblent plus aromatiques.

La cassure fraîche devient plus rouge au fur et à mesure que l'oxydation se produit et il coule un latex abondant.

En séchant, la racine ne garde pas sa teinte rouge ; celle-ci devient marron-rougeâtre suivant que le séchage a été plus ou moins rapide ; et le parfum, s'il s'affaiblit un peu, devient plus franc.

La racine présente à sa surface des sortes de spongioles.

La tige, beaucoup moins parfumée que la racine, laisse couler, comme celle-ci, après entaille, le même latex blanchâtre.

Elle est munie, environ tous les 10 cm., de bourrelets

formant des nœuds, et de très nombreuses lenticelles épar-
sées, rougeâtres.

D'après M. CREVOST, la tige de **Hang-Hom** n'atteindrait que de faibles dimensions. Cependant, M. MARSEILLE précise avoir vu des tiges se développer considérablement, au point de dépasser le sommet des arbres autour desquels elles s'enroulent. Il n'est pas rare, paraît-il, comme la tige se ramifie à son extrémité, de voir les maigres bouquets qu'elle forme au-dessus de ces arbres.

Ces dissemblances sont dues, sans doute, aux influences climatiques plus ou moins propices, et aussi à la présence, dans le voisinage immédiat, de supports appropriés. On connaît, de fait, certaines lianes, qui, par manque de tuteurs, peuvent se présenter sous forme de courts buissons, plus ou moins sarmenteux.

La tige de **Hang-Hom** s'enroule toujours de ~~gauche~~ ^{gauche droite.} à ~~gauche~~ ^{droite}. Si elle vient à toucher terre, elle se transforme, d'après M. MARSEILLE, en racine. (Ne serait-ce pas plutôt en rhizome ? Nous ne saurions être affirmatif sur ce point). Les nœuds disparaissent progressivement, et les lenticelles se transforment en sortes de spongioles, mais non en racines adventives, car ces formations ne se développent pas.

Les feuilles sont caduques ; cependant quelques-unes persistent pendant toute la saison d'hiver, mais en très petit nombre.

Elles sont opposées, sans stipules ; effilées lorsqu'elles sont jeunes, elles s'élargissent en devenant adultes.

La nervure principale et le pétiole sont violacés chez les jeunes feuilles.

Les fleurs apparaissent au Tran-Ninh à la fin du mois de Mars sur les jeunes rameaux de l'année, ou de l'année précédente.

Le fruit se développe assez lentement, ce qui l'oblige à passer l'hiver sur la liane. Il ne nous est pas encore possible de dire s'il provient de la floraison du printemps ou d'une autre plus tardive, voire automnale.

Il est constitué par un double follicule comprenant deux

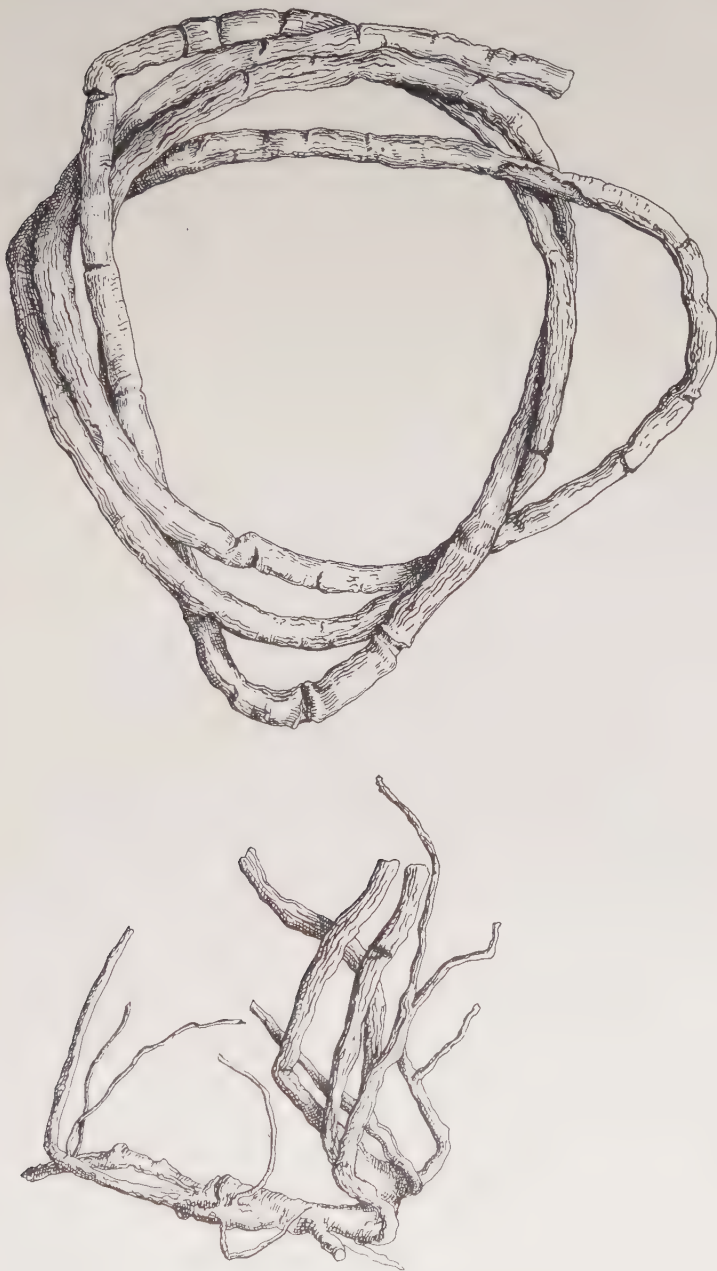


FIG. 1. — En haut, racine enroulée de la liane Hang-Hom.
En bas, souche et partie inférieure de la tige.
(Légèrement réduit).

fuseaux opposés et divergents, à peu près symétriques (fig. 9, page 38).

Verts, ceux-ci sont charnus et, comme la tige ou la racine, laissent couler un abondant latex quand on les incise. En vieillissant, ils jaunissent et sèchent, se rident profondément, et deviennent scléreux.

La déhiscence du fruit est progressive et libère des graines nombreuses. Celles-ci possèdent une aigrette soyeuse dont les soies, en s'ouvrant, forment un cône renversé (fig. 9).

Elles sont facilement emportées par le vent, mais elles tombent à terre assez rapidement.

Le latex qui s'écoule de cette plante après blessure est un liquide blanchâtre, non élastique, collant et poisseux, surtout en séchant, et devenant cassant. Il est parfumé ; en le malaxant avec de l'eau il communique à celle-ci l'odeur vanillinée de la plante.

B. — Étude morphologique et organoleptique

A. — RACINE

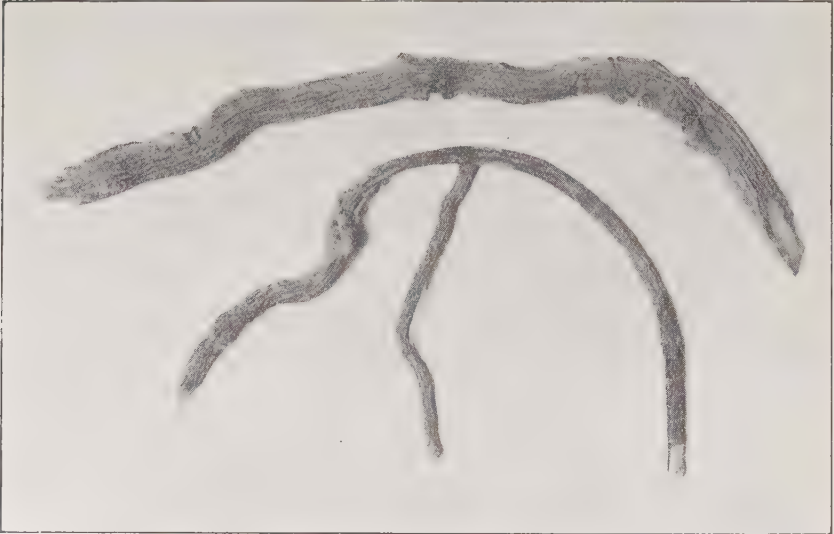
MORPHOLOGIE EXTERNE. — Bien qu'il nous ait été signalé l'existence, à l'état *frais*, de deux variétés de racines, l'une rouge, l'autre blanchâtre, on doit dire, à la vérité, que cette distinction n'apparaît pas aussi nettement sur les produits *desséchés* qui nous furent envoyés.

Sauf cette particularité dans la coloration externe, les deux types diffèrent peu l'un de l'autre et les caractères que nous décrivons ci-dessous leur sont communs.

En général, les racines sèches de la liane **Hang-Hom** se présentent sous la forme de fragments cylindriques, plus ou moins volumineux. Les plus longs peuvent facilement atteindre 1 mètre lorsqu'ils parviennent enroulés, comme le montre la figure 1. Leur épaisseur varie de 4 à 20 mm. Mais, le plus souvent, les tronçons que nous avons rencontrés avaient 20 à 25 cm. de longueur et 10 à 12 mm. de diamètre.

Ces fragments sont légèrement tortueux, avec de temps en temps de brusques incurvations presque à angle droit. Rarement ils sont munis de radicelles.

La surface est d'un brun rougeâtre, tirant vers le gris pour la variété dite *blanche* (fig. 2). Par endroits, on distingue, sur cette surface, des *crevasses transversales* profondes, à bords parfaitement nets, laissant voir au milieu de la



Photographie originale.

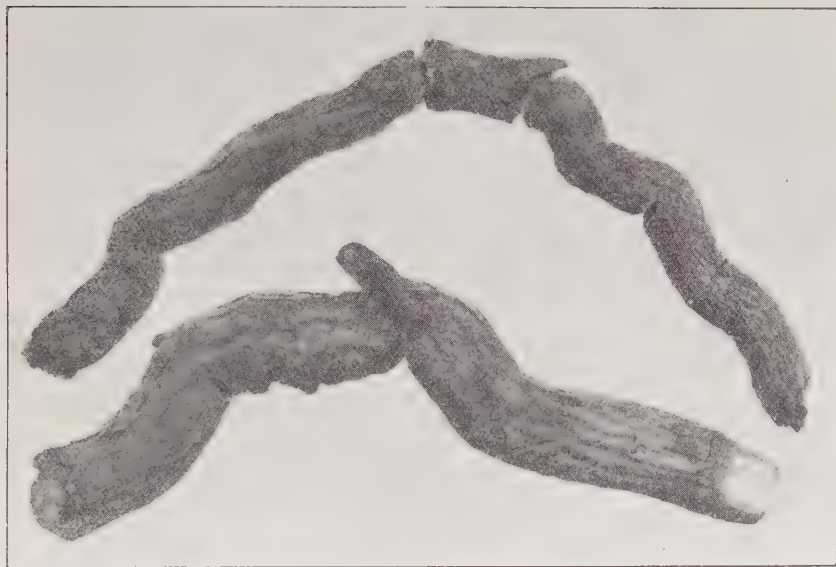
FIG. 2. — Racines de la liane Hang-Hom, variété *blanche*.
(Réduit d'un quart).

cicatrice le cylindre central ligneux, blanc-jaunâtre. Ces entailles sont absolument typiques de la racine sèche de **Hang-Hom**.

On remarque également de nombreuses *stries longitudinales*, sortes de plissements enchevêtrés, très accentués surtout sur les grosses racines et semblant résulter de la dessiccation des assises superficielles. Sur les fragments moyens ou plus jeunes, ce caractère est moins prononcé et ces plissements affectent la forme de fines stries serrées les unes contre les autres.

Cet ensemble donne parfois à la drogue un aspect chagriné, tourmenté, assez caractéristique (fig. 3) et quelque peu analogue, quant à ce dernier point, à l'exemple, bien connu, de la racine sèche de *Gentiane* (*Gentiana lutea* L.).

De place en place, l'épiderme mince et grisâtre se détache partiellement, se recroqueville, laissant apparaître alors la couleur franchement brune de la couche sous-jacente.



Photographie originale

FIG. 3. — Racines de la liane Hang-Hom, variété rouge.
(Réduit d'un quart).

Si l'on pratique une coupe transversale de la racine, on observe très distinctement deux zones (fig. 10) :

1° *Une zone externe.* — Couche corticale brune, recouverte immédiatement par l'épiderme grisâtre mentionné ci-dessus. L'épaisseur de cette zone est variable avec la grosseur de la racine elle-même ; elle atteint pour les fragments moyens $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{3}$ environ de leur diamètre total, et même davantage pour les grosses racines.

2° *Une zone centrale.* — Cylindre libéro-ligneux blanc-

jaunâtre, se différenciant nettement de la zone corticale précédente. Dans ce cylindre central, une ligne presque régulièrement circulaire marque la région du cambium. L'intérieur est strié radialement et présente un aspect spongieux dû aux vaisseaux du bois, dont on peut, avec attention, distinguer les sections à l'œil nu.

Les photographies reproduites ci-dessus donnent une idée assez exacte des caractères macroscopiques de la drogue. Pour l'obtention de ces clichés, nous avons cru devoir utiliser une technique particulière, de façon à faire ressortir aussi bien que possible les détails de cette structure externe et afin de compléter, d'autre part, les renseignements fournis par le dessin de la fig. 1.

Pour cela, les organes examinés sont collés sur une glace sans tain, très transparente et soigneusement nettoyée. A 30 ou 40 centimètres derrière cette glace et parallèlement à elle, on dispose un écran blanc. Le tout est placé de telle sorte que l'éclairage, naturel ou artificiel, ait lieu soit de face, soit mieux obliquement.

Dans ces conditions, l'ombre de l'objet n'existe plus et les contours, comme le relief, apparaissent plus nettement. L'appareil de prises de vue est fixé à une distance de la glace variable selon les dimensions que l'on désire donner à l'image.

CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES. — La racine incomplètement desséchée présente une élasticité qui en rend la division par contusion et la pulvérisation assez difficiles ; seul, l'emploi du moulin permet alors d'obtenir une poudre relativement fine.

A un degré de dessiccation plus avancé, les mêmes racines deviennent dures et franchement cassantes.

Cette cassure, surtout celle de la partie charnue, est nette et fait apparaître aussitôt le cylindre central blanc-jaunâtre, peu adhérent au manchon cortical.

Les fragments obtenus gonflent lentement quand on les immerge dans l'alcool fort ou dans l'eau froide : au con-

traire, dans de l'eau chaude, ils s'imbibent de liquide et se dilatent quelque peu. La zone corticale est celle qui, dans ce dernier cas, devient la plus molle et se détache aisément du cylindre ligneux, demeurant consistant.

La saveur est d'abord sucrée et aromatique ; elle semble aussi légèrement mucilagineuse ; finalement, elle devient amère.

Mais le caractère dominant, c'est l'odeur très caractéristique que la racine dégage lorsqu'on la brise, ou lorsqu'on en maintient un fragment dans l'eau bouillante.

Le parfum très agréable, vanilliné, dirons-nous, rappelle aussi celui de la Fève Tonka (*Dipteryx odorata* Willd.) ou du Mélilot (*Melilotus officinalis* Lamk), qui, dans ces deux plantes, est dû à la coumarine.

La poudre de racine, soumise à l'action photochimique de la lumière de Wood, ne donne aucune fluorescence spéciale. La teinte reste d'un brun très foncé.

B. — TIGE

MORPHOLOGIE EXTERNE. — Les tiges desséchées de **Hang-Hom** que nous avons eu l'occasion d'examiner, ont la forme de fragments cylindriques, de grosseur assez régulière, mesurant en moyenne de 5 à 6 mm. de diamètre : les plus volumineux peuvent atteindre 12 et même 14 mm.

La longueur est variable, en général 20-25 cm. Comme pour les racines, certains de ces rameaux nous sont parvenus enroulés sur eux-mêmes et, après avoir été complètement développés, dépassaient un mètre (fig. 4).

Les tiges sont grêles, peu ramifiées, peu sinueuses, sauf quelques-unes qui sont volubiles. Dans ce dernier cas, l'enroulement se fait toujours dans le même sens, de gauche à droite, soit autour d'une seconde tige voisine de **Hang-Hom** (fig. 5 et 7), soit autour d'un support étranger.

La surface extérieure est gris-brunâtre, nettement plus foncée et moins rouge que celle de la racine. On y distingue des plaques blanchâtres et une multitude de petits renfle-

ments épars, sortes de boutons roussâtres représentant les lenticelles.

Le contour lui-même du rameau n'est pas rigoureusement circulaire, mais anguleux, donnant lieu à des facettes légèrement aplaties dont on peut suivre le tracé hélicoïdal le long du fragment examiné.

Les crevasses transversales sont absentes et les stries lon-

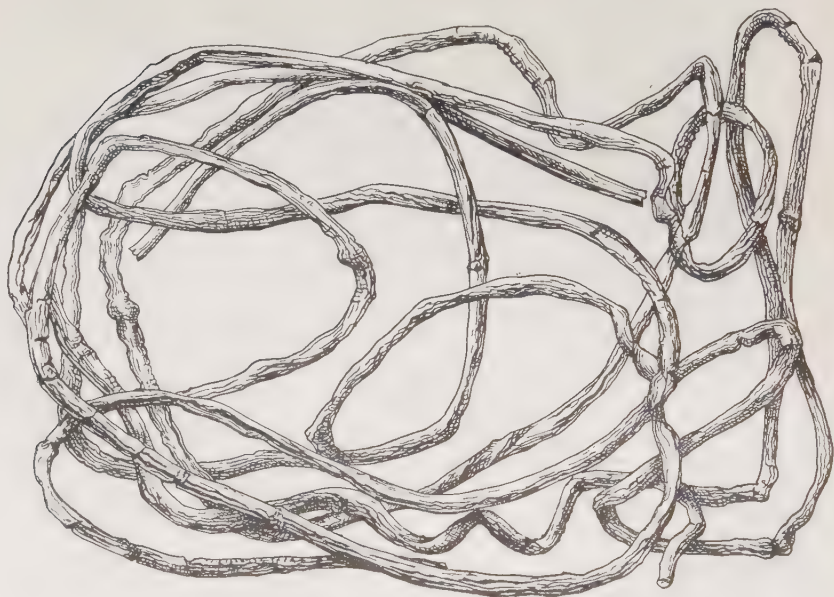


FIG. 4 — Tige grimpante de la liane Hang-Hom.
(Réduit de moitié).

gitudinales observées sur la racine n'existent pas sur la tige.

Les bourrelets formant les nœuds sont distants les uns des autres de 10 cm. environ : on y remarque encore les traces de l'insertion des deux feuilles opposées.

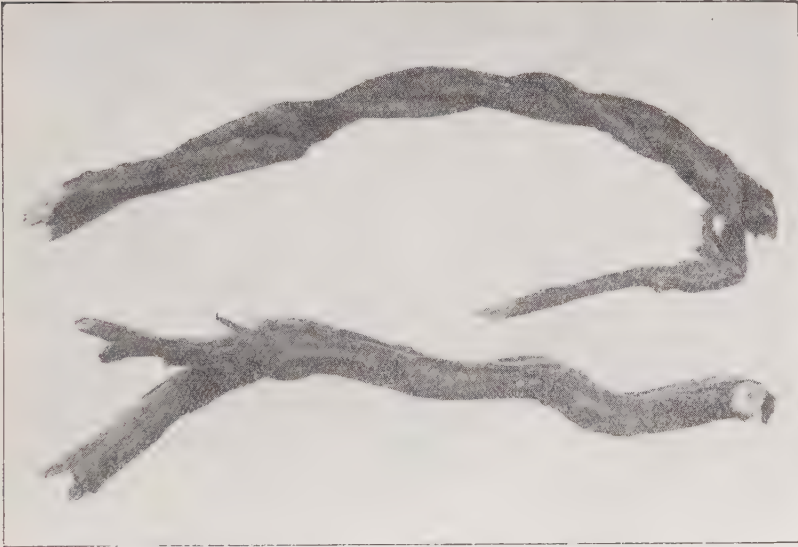
Le suber s'exfolie assez facilement et met à nu le parenchyme cortical, d'une teinte blanchâtre.

La section transversale, comme dans la racine, présente deux zones (fig. 12, page 42) :

1° Une zone externe, brune, de très faible épaisseur, 2 mm. au plus, qui constitue la couche corticale de la tige :

2° Une large zone centrale, blanc-jaunâtre, finement ponctué par les vaisseaux du bois et creusée ici, en son milieu, d'un canal représentant l'emplacement de la moelle.

CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES. — La cassure de la tige est typique en ce qu'elle fait apparaître d'une façon évidente



Photographie originale.

FIG. 5. — Tige grimpante de la liane Hang-Hom.

Réduit d'un tiers.

les nombreuses fibres scléreuses contenues dans les couches périphériques. Le cylindre central, qui constitue la plus grande partie de la tige, présente un aspect fibreux.

L'odeur rappelle assez bien celle de la racine, mais à un degré beaucoup moins accentué. La saveur particulière, douceâtre, vanillée au début, devient finalement quelque peu amère.

Au contact de l'eau, la couche corticale gonfle et se sépare rapidement de la partie centrale beaucoup plus ferme.

En reprenant cette couche corticale et exerçant sur elle une légère traction longitudinale, on arrive aisément à la rompre, sans briser toutefois les fibres péricycliques, qui s'en détachent sous forme de filaments blanchâtres, brillants, assez serrés les uns contre les autres.

Soumise à la lumière de Wood, la poudre de tige, comme celle de racine, ne présente pas de fluorescence ; la teinte est également brune.

C. — FEUILLE (fig. 6 et 7)

Les feuilles de **Hang-Hom** sont entières, opposées, sans stipules, symétriques et brièvement pétiolées.



FIG. 6. — Jeunes feuilles de la liane Hang-Hom.
(Réduit d'un tiers).

Jeunes, elles sont lancéolées (fig. 6), mais prennent une forme oblongue lorsqu'elles deviennent adultes (fig. 7).

Le limbe, acuminé au sommet, obcordé à la base, de faible épaisseur et paraissant glabre, est variable dans ses dimensions, pouvant atteindre dans les grandes feuilles jusqu'à 12 cm. de longueur et 4-5 cm. de largeur. Les feuilles les plus communes sont longues de 4 à 5 cm. et larges de 15 à

17 mm. Le maximum de cette largeur se trouve situé un peu au-dessus du tiers inférieur.

La face supérieure est terne, unie. La couleur en est brunnâtre. L'envers, mat également, est beaucoup plus pâle, tirant plutôt sur le vert clair.

La nervure médiane s'observe très nettement des deux côtés, surtout à la face inférieure où elle est proéminente et d'une teinte brune, se détachant franchement sur le fond vert clair du parenchyme.

De part et d'autre de cette nervure principale et sous un



FIG. 7 — Feuille adulte de la liane Hang-Hom.

(Réduit d'un tiers).

angle assez grand et régulier partent des nervures secondaires, alternes, au nombre de 12 ou 14 se rejoignant en courbes douces à la périphérie du limbe. Entre elles existe un réseau d'anastomoses donnant à la feuille un aspect finement réticulé. Les bords du limbe sont entiers, non dentés et très légèrement repliés sur la face inférieure.

Le pétiole est court ; il mesure environ 1 cm. de longueur ; sa couleur est celle de la nervure médiane. Il est canaliculé et souvent tordu ou recourbé sur lui-même.

Examinés à la loupe, le pétiole et les nervures apparaissent pubérulents.

Froissées entre les doigts, les feuilles exhalent une odeur herbacée.

Leur saveur rappelle celle de la tige.

Les rayons ultra-violets, filtrés par le verre au nickel de Wood, provoquent sur les feuilles une faible fluorescence brune, rouille ; la fluorescence donnée par la face inférieure est plus claire que celle obtenue sur la face supérieure.

D. — FLEUR (Planche 8)

Les fleurs sont groupées par quatre à six en une petite cyme contractée de 5 à 8 mm. de longueur, naissant à l'aiselle d'une des deux feuilles opposées, tantôt à droite, tantôt à gauche du rameau.

Le pédoncule est très court (3 mm.) et muni au sommet d'une dizaine de petites bractées, ovales, imbriquées.

Le pédicelle de chaque fleur est encore un peu plus petit (1 à 3 mm. environ).

Parmi les fleurs qui constituent la cyme, une seule, quelquefois deux sont entièrement épanouies, les autres restant en bouton. Celui-ci est ovoïde, légèrement conique, de 3 à 5 mm. de longueur (pl. 8, 2).

La fleur, qui mesure environ un centimètre de diamètre, est hermaphrodite régulière. Son calice est gamosépale, campanulé, à 5 sépales épais, deltoïdes, aigus, de 2 mm. Sous la loupe, on observe qu'ils sont pubérulents, surtout à la base de leur face interne qui est munie, en plus, de deux petites squames. La préfloraison est quinconciale (fig. 14).

La corolle, gamopétale, rotacée, est à cinq pétales épais, d'une nuance vieux rose foncé, lancéolés obtus, de 5 mm. sur 2 mm., à tube très court (1 mm.). Sous la loupe, on observe qu'ils sont pubérulents, surtout à la base de leur face interne, comme les sépales. La corolle porte, aux sinus des pétales, cinq petites écailles légèrement concaves vers l'intérieur de la fleur. La préfloraison de la corolle est tordue (pl. 8, fig. 14).

Les étamines sont au nombre de cinq, opposées aux sépales ; leurs filets sont libres, longs de 2 mm. environ, insérés au sommet du tube de la corolle immédiatement à la base des petites écailles.



PLANCHE 8. — Rameau florifère et organographie florale
de la liane Hang-Hom.

1. Rameau florifère (Réduit d'un tiers) ; 2. Inflorescence en cyme pauciflore ; 3. Bouton floral ; 4. Aspect de l'intérieur de la fleur ; 5. Sépale, vu de dos ; 6. Sépale (aspect intérieur) ; 7. Pétale, vu de dos ; 8. Pétale (aspect intérieur) ; 9, 10, 11. Étamine (aspect de face, de dos et de trois-quarts) ; 12. Rapports de l'étamine et du pistil ; 13. Pistil et tête stigmatique ; 14. Diagramme floral.

Les anthères sont introrsées et fortement adhérentes au stigmate. Elles sont biloculaires. Les loges sont linéaires, légèrement ovales et s'ouvrent par une fente longitudinale pour libérer le pollen, qui est pulvérulent.

Le connectif est tout à fait typique (pl. 8, fig. 4, 9 et 12) : il est brun, charnu, convexe au dos de l'anthère et termine l'étamine en une masse épaissie losangique s'infléchissant au-dessus du stigmate. Il est orné de longs poils souples.

L'ovaire est ovoïde, libre, inséré au fond du tube de la corolle et contient un grand nombre d'ovules. Il est surmonté d'un style très court, réduit à un étranglement sous le stigmate et présentant une fente entre les deux carpelles (pl. 8, fig. 13). Le stigmate est capité, entier, pentagonal, tronqué ; il est muni de cinq petites glandes turgescentes, qui retiennent fortement les anthères par leur face ventrale. La fleur est bicarpellée.

E. — FRUIT (fig. 9)

Contrastant avec la fleur, qui est de petite dimension, le fruit de la liane **Hang-Hom** est d'assez grande taille.

Il est formé de deux follicules de 11 à 12 cm. de longueur et de 3 à 4 cm. de diamètre, fusiformes, sessiles, divergents, atteignant presque l'horizontalité, et présentant, sur toute la longueur de leur face centrale, un sillon brun très marqué, qui deviendra la fente de déhiscence.

Verts, ils sont charnus, et, par incision, ils laissent couler, comme toutes les parties de la plante, un latex blanc abondant. En vieillissant, ils sèchent, se rident très profondément et deviennent ligneux. La surface est alors fortement striée longitudinalement, jaunâtre, parsemée d'une multitude de petites taches, les unes plus claires, les autres plus foncées, avec çà et là de grandes taches brunâtres (fig. 9, 1). La cassure est encore plus foncée, rougeâtre et très fibreuse. Sur sa face interne, l'endocarpe est jaune paille, scléreux, fragile, s'écaillant facilement et présentant l'impression des graines.

La déhiscence est progressive et libère une multitude de graines.

F. — GRAINE (fig. 9, 2, et fig. 18).

Les graines ne mesurent guère plus de 8 à 9 mm. de longueur sur 3 à 4 mm. de largeur et 1 mm. d'épaisseur. Glabres, leur couleur est brun-rougeâtre. Elles sont fusiformes,



FIG. 9. — 1. Follicule de la liane Hang-Hom; 2. Graine pourvue d'une aigrette soyeuse.
(Réduit de moitié.)

aplaties, presque ovales à la base, plus effilées à la partie supérieure, de laquelle naît directement, sans l'intermédiaire d'aucun pédoncule, une aigrette constituée de poils très fins, blancs, soyeux, argentés, s'insérant tous en un même point central et dirigés vers l'extrémité libre du follicule.

Un lot de cent graines nues pèse 1 gr. 62.

Une face est déprimée et une crête se détache brusquement à 1 ou quelquefois 2 millimètres au milieu de la base,

puis gagne le sommet de la graine, où elle se confond avec le point d'insertion des soies. Au contraire, la face opposée est nettement bombée et légèrement chagrinée, sans arête médiane.

Quant aux bords, on remarque qu'ils sont un peu aplatis, formant une petite dépression régulière tout autour de la graine.

Une section transversale de la graine permet de distinguer à l'œil nu : une membrane brun-rougeâtre, et une amande intérieure blanchâtre.

En examinant de plus près, on constate que la membrane est formée d'une partie externe brun-rougeâtre qui est le tégument séminal, et qu'elle retient, à sa face interne, un tissu blanc, fortement adhérent, dur, d'aspect corné, qui est l'albumen réduit.

L'amande est constituée par l'embryon possédant deux cotylédons plans-convexes, appliqués l'un contre l'autre, et une radicule cylindrique tournée vers la partie supérieure de la graine.

Les soies des aigrettes sont blanchâtres, quoique très légèrement jaunes lorsqu'elles sont en touffes serrées. Leur aspect est brillant. Très douces au toucher, elles offrent peu de résistance et se déchirent facilement.

Les filaments les plus longs mesurent environ 35 à 40 mm.

La saveur des graines est amère et persiste assez longtemps. Ici encore, l'examen de ces graines et de leurs aigrettes à la lumière de Wood ne révèle aucune particularité ; la teinte reste celle du produit examiné en lumière naturelle.

C. — Étude anatomique

A. — RACINE (fig. 10 et 11)

La racine de **Hang-Hom**, examinée en coupe transversale, est protégée par un suber (s.) de couleur brunâtre, formé de petites cellules aplaties rectangulaires, disposées en files

régulières. Non traitées par l'hypochlorite, ces cellules sont remplies d'une matière brun-rougeâtre. Si on traite les coupes par l'alcool fort, pendant un temps assez prolongé, cette substance disparaît presque entièrement.

Le parenchyme cortical est constitué par de nombreuses assises de cellules plus ou moins régulières, les plus externes étant allongées tangentiellement sous le suber. Elles renferment de très nombreux grains d'amidon discoïdes, légère-

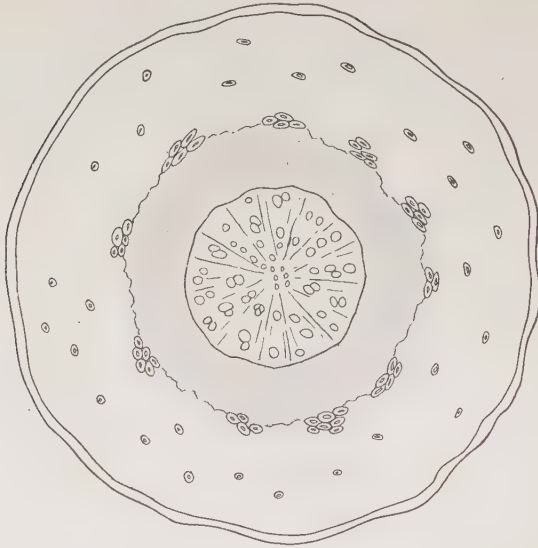


FIG. 10. — Section transversale schématique de la racine.
(Grossissement = 16 diamètres).

rement déformés, à hile central, se colorant assez difficilement par l'iode.

On rencontre, parsemées dans ce parenchyme, des fibres isolées, à parois fortement épaissies, canaliculées, à faible lumen, colorables. La limite avec le liber est indiquée par des amas de fibres péricycliques (*f. p.*), à lumen étroit, colorables en vert, disposées assez régulièrement sur une ligne circulaire. Dans le voisinage immédiat, on rencontre quelques cellules contenant des cristaux prismatiques d'oxalate de calcium (*ox.*, fig. 11).

Le liber (fig. 11, *l.*) est formé de petits éléments plus ou moins réguliers, disposés à peu près en files radiales. Il est coupé par d'étroits rayons médullaires prolongeant ceux du cylindre central (*r. m.*).

Le cambium est mal différencié.

Le cylindre central est entièrement lignifié, constitué par

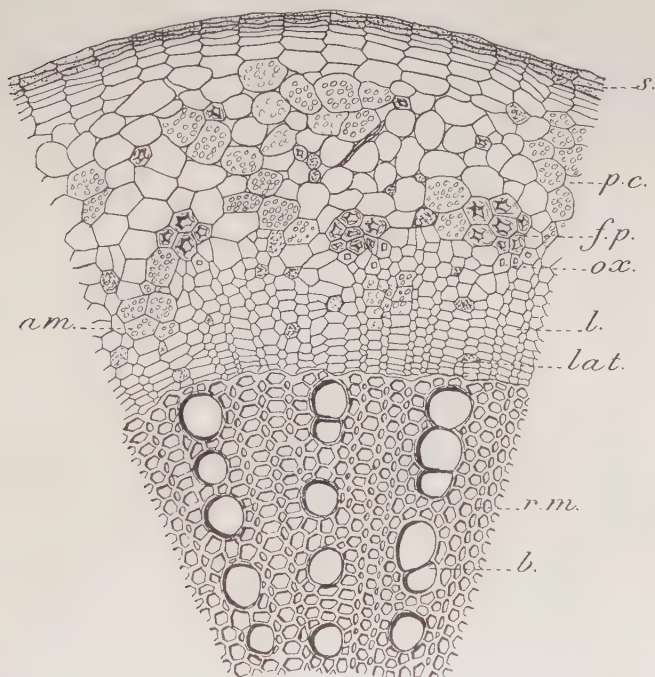


FIG. 11. — Section transversale de la racine.

(Grossissement = 64 diamètres .

des fibres disposées régulièrement en files radiales, à parois épaissies, et par de nombreux vaisseaux, le plus souvent isolés, parfois accolés par deux, très rarement par trois. Il est sillonné par des rayons médullaires étroits, formés d'une seule file de cellules plus longues que larges.

La racine possède de nombreux laticifères, inarticulés, parfois ramifiés, jamais anastomosés. Ils sont répartis dans le

parenchyme cortical et le liber; très abondants sous le suber, ils le sont moins et de section plus petite dans le liber. Leur contenu est granuleux jaunâtre, se colorant faiblement par la solution iodo-iodurée.

B. — TIGE (fig. 12 et 13)

Le suber est peu développé et se sépare facilement du parenchyme cortical. Il contient la même substance brun-rougeâtre déjà signalée dans la racine.

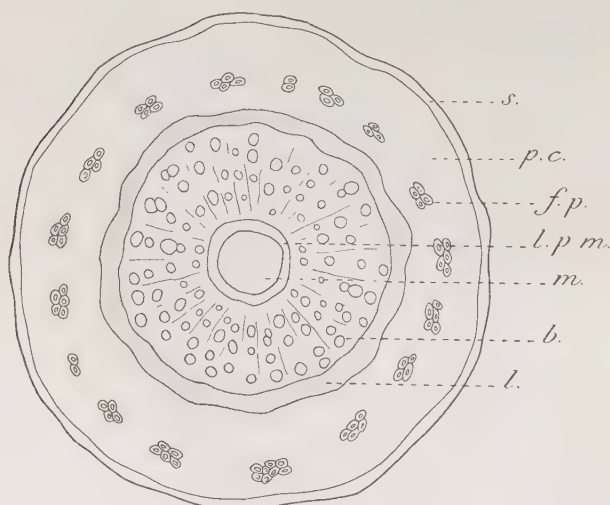


FIG. 12. — Section transversale schématique de la liane Hang-Hom.
(Grossissement = 24 diamètres).

Immédiatement sous le suber, on distingue plusieurs assises de cellules allongées tangentiellement, gorgées de petits cristaux prismatiques d'oxalate de calcium (*ox.*, fig. 13). Viennent ensuite quelques assises de cellules arrondies plus ou moins déformées contenant de très nombreux grains d'amidon.

Dans la région péricyclique, on rencontre, assez régulièrement espacés, des amas de fibres plus petites que celles

de la racine, légèrement aplaties, à paroi difficilement colorable, entourant un lumen très net, allongé.

Libre normal ; cambium légèrement onduleux.

Le bois (b.) est complètement lignifié ; il est composé d'un grand nombre de fibres, disposées en files parallèles unisériées ou bisériées, séparées par d'autres files radiales

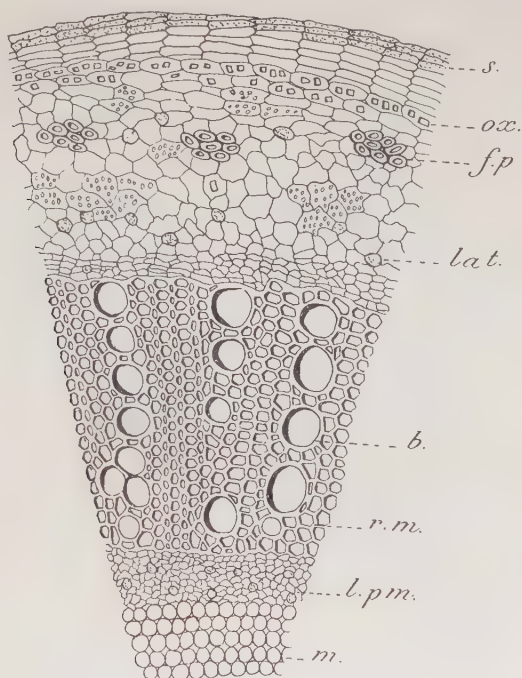


FIG. 13. — Section transversale de la tige.

(Grossissement = 80 diamètres).

unisériées, à éléments plus étroits, qui sont les rayons médullaires (r. m.). Au milieu de ces fibres, on remarque un assez grand nombre de vaisseaux ligneux, assez larges, souvent isolés, parfois groupés par deux, rarement par trois.

Il existe ensuite un anneau de tissu criblé périmédullaire (l. p.m.), un peu moins abondant que le libre normal, à éléments plus petits et plus irréguliers.

A la partie centrale de la tige se trouve une moelle (*m.*), formée de cellules arrondies.

Les laticifères abondent dans le parenchyme cortical, le liber normal, le tissu criblé pérимédullaire et la moelle.

C. — FEUILLE

a) PÉTIOLE (fig. 14).

La structure du pétiole ne présente aucun caractère vraiment spécial. La section transversale est demi-circulaire et

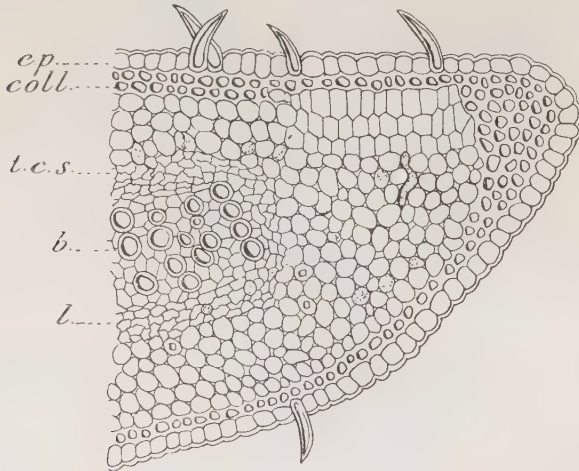


FIG. 14. — Section transversale du pétiole de la liane Hang-Hom.

montre, sous l'épiderme, qui possède quelques poils tecteurs unicellulaires, des cellules collenchymateuses, particulièrement aux angles de ce pétiole.

Le système conducteur ne comprend qu'un seul arc libéro-ligneux, avec du liber normal vers la face inférieure et du tissu criblé surnuméraire vers la face supérieure.

On note, dans le parenchyme, la présence de quelques rares cristaux prismatiques d'oxalate de calcium. Des laticifères s'y rencontrent, ainsi que dans le liber.

b) LIMBE (fig. 15).

Le limbe de la feuille de la liane **Hang-Hom** présente, à l'examen microscopique, un épiderme constitué par une assise de cellules assez grandes, régulières, à cuticule épaisse et lisse, au-dessus du limbe, devenant plus petites, et moins cutinisées, avec quelques poils tecteurs dressés ou légère-

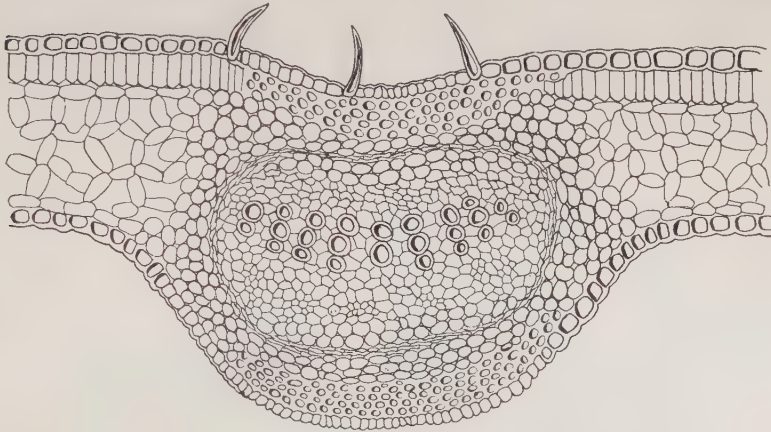


FIG. 15. — Section transversale de la feuille
dans la région de la nervure médiane.

Grossissement = 60 diamètres).

ment arqués, unicellulaires, au-dessus de la nervure principale.

Le *limbe* est hétérogène asymétrique. On note, en effet, sous l'épiderme supérieur seulement, une assise de cellules palissadiques, assez étroites, et à parois minces ; immédiatement en dessous, un tissu lacuneux constitué par des cellules assez allongées et disposées en réseau.

La *nervure principale* est convexe, assez proéminente à la face inférieure. Il existe du collenchyme vers les deux faces. L'appareil conducteur est représenté par un arc ligneux peu incurvé, bordé en haut par du tissu criblé sur-numéraire, et en bas par du liber normal.

Vient ensuite un parenchyme assez régulier, offrant la particularité d'avoir, presque à sa périphérie, une petite zone constituée de cellules très aplaties et à paroi cellulosique un peu plus épaisse, qui se distinguent nettement des éléments environnants.

On trouve de très nombreux laticifères dans le parenchyme fondamental et le liber ; on peut noter l'absence d'oxalate de calcium.

D. — FRUIT (fig. 16-17).

L'étude anatomique du péricarpe de la liane montre qu'il se compose : 1° d'un *épicarpe*, constitué par une seule ran-

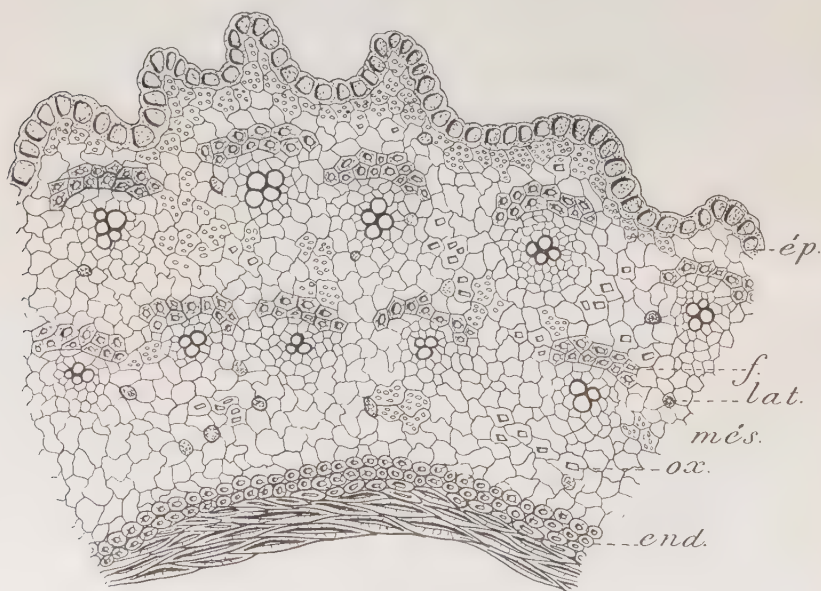


FIG. 16. — Section transversale dans le péricarpe.

ép., épicarpe ; *més.*, mésocarpe ; *end.*, endocarpe ; *f.*, fibres ; *lat.*, laticifère ; *ox.*, oxalate.

gée, sinueuse, de cellules à peu près régulières à parois légèrement épaissies, le tout contenant une matière brunâtre.

2° Le *mésocarpe* est assez épais, constitué surtout d'un parenchyme non sclérifié à cellules polyédriques irrégu-

lières ; les éléments externes sont remplis de la même matière brunâtre déjà rencontrée dans l'épicarpe, et toute la zone interne, qui est de beaucoup la plus importante, est riche en amidon et en prismes d'oxalate de calcium.

Dans ce parenchyme, on rencontre des amas arqués de 15 à 20 fibres, à lumen étroit, canaliculées, très colorables, disposées assez régulièrement sur plusieurs rangées, et pro-

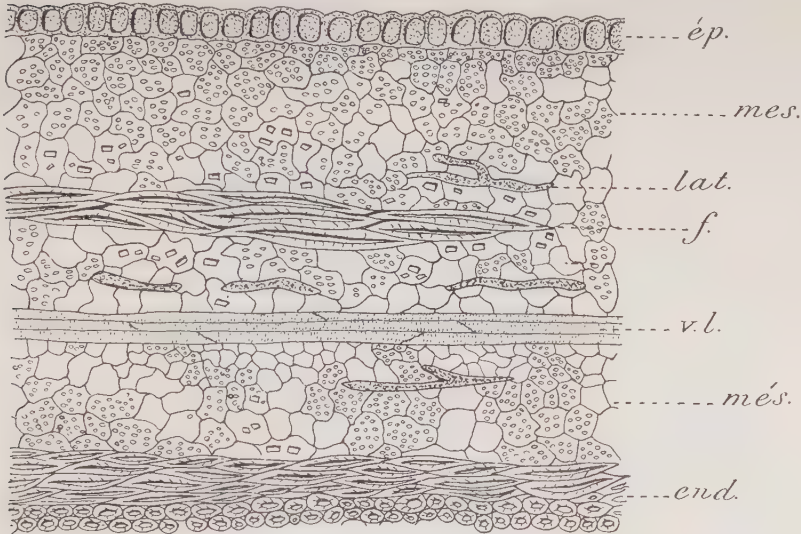


FIG. 17. — Section longitudinale dans le péricarpe.

ép., épicarpe ; *més.*, mésocarpe ; *end.*, endocarpe ; *f.*, fibres ; *lat.*, laticifère ;
v. l., vaisseau ligneux.

tégeant de tout petits faisceaux libéro-ligneux. Ces derniers sont constitués par 4 ou 5 petits vaisseaux ponctués, entourés de liber à éléments très petits. On y rencontre de très nombreux laticifères.

3° L'endocarpe est formé de fibres scléreuses très colorables, à lumen très étroit, canaliculées, disposées les unes longitudinalement sur trois ou quatre rangs, les autres transversalement et un peu en torsade sur une dizaine de rangées.

En coupe longitudinale (fig. 17), on retrouve, avec une disposition différente, les mêmes éléments.

E. — GRAINE (fig. 18).

La section transversale de ces petites graines est elliptique, une des faces est un peu plus bombée que l'autre, qui affecte

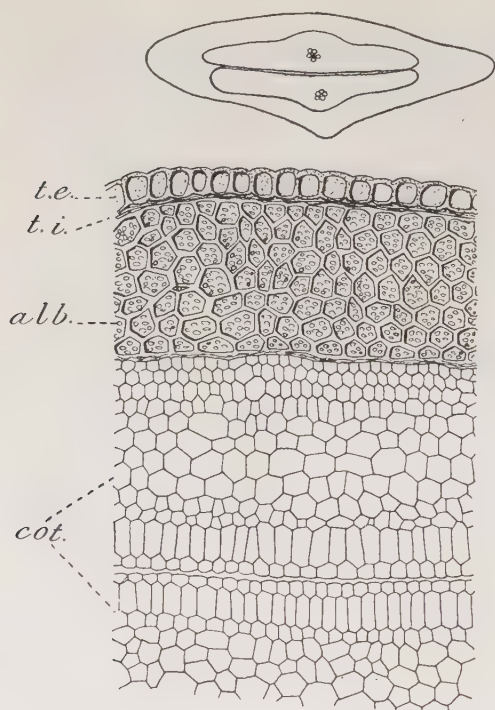


FIG. 18. — Section transversale de la graine.

(1. Grossissement = 16 D. ; 2. Grossissement = 90 D.).

t. e., tégument externe ; *t. i.*, tégument interne ; *alb.*, albumen ; *cot.*, cotylédons.

la forme d'une crête. On remarque un tégument mince, brun ; au-dessous, un albumen entourant un embryon à deux cotylédons, blancs, appliqués l'un contre l'autre ; au centre de chacun d'eux on commence à distinguer les futurs faisceaux libéro-ligneux (fig. 18, *haut*).

L'examen histologique révèle la présence d'un épiderme glabre, formé de cellules régulières à contenu brun et à parois légèrement épaissies. Immédiatement au-dessous, il existe une zone très réduite, à éléments bruns, aplatis, représentant la partie interne du tégument.

Vient ensuite l'*albumen* dont les cellules polygonales, à parois assez épaisses, à contenu huileux, principalement vers l'embryon, contiennent en outre de l'amidon.

On distingue, entre l'*albumen* et l'embryon, une mince zone comprenant quelques assises de cellules fortement comprimées et aplaties ; cette zone se sépare facilement de l'embryon.

L'*embryon* est surtout constitué de cellules cotylédonairees polygonales, assez régulières, à contenu huileux.

D. — Identification de la Liane laotienne Hang-Hom

Après l'étude morphologique aussi complète et détaillée qu'il nous a été possible de faire, de la liane **Hang-Hom**, nous pensons qu'il est nécessaire, avant d'aborder son identification, de condenser ses caractères dans une description botanique plus précise.

DESCRIPTION. — Liane laotienne à latex, possédant des racines traçantes à odeur vanillinée.

Tige peu rameuse, volubile, présentant des nœuds légèrement renflés et des lenticelles éparses, brun-rougeâtres.

Feuilles opposées, sans stipules, oblongues, entières, symétriques, pétiolées, acuminées au sommet, obcordées à la base, aspect glabre, parfois longues de 12 cm. sur 4 à 5 cm. de large ; mesurant le plus souvent 4 à 5 cm. sur 1,5 à 2 cm. Face supérieure lisse, vert brunâtre, l'autre mate, moins foncée, tirant vers le vert clair. Nervure médiane surtout proéminente à la face inférieure, nervures secondaires au nombre de 6 à 7 paires, pubérulentes sous la loupe, formant un réseau d'anastomoses en fines réticulations.

Pétiole de 1 cm. canaliculé (souvent tordu).

Inflorescence en *cyme*, longue de 5 à 8 mm. à 5 fleurs.

Pédoncule très court, 3 mm., muni de 10 bractées environ, ovales, imbriquées.

Pédicelle de 1 à 3 mm.

Bouton ovoïde, de 4 à 5 mm., un peu conique.

Fleurs hermaphrodites, régulières, de 1 cm. de diamètre.

Calice gamosépale, campanulé, à 5 sépales deltoïdes aigus, de 2 mm., pubérulents surtout à la face interne qui est munie à la base de 2 petites squames. Sa préfloraison est quinconciale.

Corolle gamopétale, rotacée, à 5 pétales épais vieux rose foncé, lancéolés obtus, de 5 mm. sur 2 mm., à tube très court, 1 mm. ; pubérulents surtout à leur base interne, ils sont munis à leurs sinus de 5 petites écailles ; la préfloraison est tordue.

Étamines 5, opposées aux sépales, à filets libres longs de 2 mm. et insérés au sommet du tube de la corolle, immédiatement à la base des petites écailles.

Anthères introrses, fortement adhérentes au stigmate, biloculaires ; loges s'ouvrant par une fente longitudinale et contenant du pollen pulvérulent ; connectif brun, charnu, convexe au dos, muni de longs poils mous et terminant l'étamine en une masse brune, épaissie, losangique, s'infléchissant au-dessus du stigmate.

Ovaire ovoïde, libre, inséré au fond du tube, multi-ovulé.

Style très court formant étranglement sous le stigmate, présentant une fente entre les carpelles.

Stigmate capité, entier, pentagonal tronqué, à 5 glandes retenant les anthères par leur face ventrale.

Carpelles : 2, séparés au sommet par une fente très petite.

Fruit : follicules 2, oblongs, divariqués à 180°, de 11 à 12 cm. de long sur 2 à 3 cm. de diamètre.

Graines très nombreuses, oblongues, carénées, de 1 cm. de long, épaisses de 3 à 5/10 de mm., larges de 3 à 4 mm.,

munies au sommet d'une aigrette soyeuse de 4 cm. ; albumen réduit ; cotylédons 2, plans-convexes, appliqués l'un contre l'autre ; radicule courte, cylindrique, tournée vers la pointe supérieure de la graine.

Lorsque nous entreprîmes l'identification de cette plante, la première chose qu'il importait de déterminer avec certitude était sa famille.

Grâce à la connaissance des principaux caractères histologiques, et de la morphologie externe à peu près entière, il apparaissait que la liane **Hang-Hom** était soit une Asclépiadacée, soit une Apocynacée.

Cependant nous avons été assez embarrassé pour la ranger définitivement dans l'une ou l'autre de ces deux familles, qui sont, on le sait, très voisines.

Plante dressée, volubile, lactescente; à feuilles opposées sans stipules, la liane **Hang-Hom** pouvait être aussi bien d'une famille que de l'autre. Le caractère de l'inflorescence, en cyme composée de fleurs hermaphrodites régulières, pentamères, gamosépales et gamopétales, ne permettait pas non plus de faire une distinction. Le fruit, qui est un double follicule à graines aigrettées, est rencontré également dans les deux familles.

La connaissance détaillée de la fleur devait seule permettre de résoudre la question, mais pas aussi facilement qu'on aurait pu le croire, car la fleur offre des caractères qui la rapprochent tantôt de l'une, tantôt de l'autre famille.

On sait que les fleurs des Apocynacées ont des sépales munis très souvent de glandes à la gorge, or ceux de l'**Hang-Hom** n'en possèdent pas, mais sont ornés d'écailles. Ses pétales sont munis à leurs sinus de petites squames, mais ce caractère est commun aux deux familles. Par son adhérence au stigmate, l'étamine n'offre pas non plus le moyen de faire une distinction. Par contre, le connectif infléchi au-dessus de la tête stigmatique possède une similitude assez grande avec les appendices infléchis dont sont munis souvent les anthères des Asclépiadacées. Mais, cependant, les étamines de cette famille sont très souvent soudées et appen-

diculées à leur base et nous n'avons rien observé de semblable dans la fleur de **Hang-Hom**. Au contraire, son stigmate est capité, pentagonal, tronqué, et glanduleux comme celui des Asclépiadacées. Avec ces éléments d'appréciation il est absolument impossible de se faire une opinion. La seule chose qu'il importait de connaître avant tout, était la structure du pollen, car celui-ci, aggloméré en pollinies ou en tétrade chez les Asclépiadacées, est pulvérulent chez les Apocynacées.

Or, avec les échantillons conservés provenant de notre lointaine colonie il n'était pas facile de vérifier la nature du pollen ou de constater la présence de pollinies.

C'est grâce à l'envoi de nouveaux matériaux soumis à la compétence de M. le Prof^r F. GAGNEPAIN, au Muséum national d'Histoire naturelle, que ce dernier acquit la certitude que, le pollen étant pulvérulent, la liane **Hang-Hom** appartenait à la famille des Apocynacées.

Poursuivant ses recherches, il a pu se convaincre que son genre ne figurait pas dans les Apocynacées de la Flore de l'Indochine, partie élaborée par PITARD, tome III, pp. 1087-1262. ni dans le *Genera Plantarum* de BENTHAM et HOOKER. Il pensa qu'il était possible que ce genre soit nouveau pour la science. Il nous engagea alors à poursuivre les recherches bibliographiques nécessaires pour en être aussi certain que possible.

Nous avons recherché dans le *Pflanzenfamilien* (1).

Parmi les 130 genres décrits, 95 avaient été déjà examinés dans le *Genera Plantarum* par M. le Prof^r GAGNEPAIN. Nos recherches portèrent donc sur les 35 nouveaux genres, et nous permirent de constater que notre plante n'appartenait à aucun d'eux.

Nous avons examiné ensuite les Suppléments II, p. 54, III, p. 294, IV, p. 244, car les Apocynacées ne sont pas

(1) K. SCHUMANN, in : Die natürlichen Pflanzenfamilien, de A. ENGLER et K. PRANTL, Leipzig, 1895, IV, 2, pp. 109-189 et Nachträge, 1897-1915.

encore éditées dans la nouvelle édition du *Pflanzenfamilien*.

Dès lors, nous nous croyons autorisé à dire que cette Apocynacée laotienne appartient à un genre complètement inconnu.

Sur l'invitation de M. le Prof^r F. GAGNEPAIN nous proposons, pour conserver l'appellation laotienne, le nom de *Hanghomia* pour désigner le genre ; et celui de *Marseillei*, pour désigner la seule espèce actuellement connue, par reconnaissance envers M. MARSEILLE, à qui nous devons principalement les renseignements inédits et les échantillons qui nous ont permis de faire cette étude botanique.

Voici la diagnose latine que nous proposons pour ce genre nouveau et cette espèce nouvelle.

HANGHOMIA MARSEILLEI

F. GAGNEPAIN et A. THÉNINT (gen. et sp. nov.).

Frutex volubilis, caule paucè ramoso, lenticellato, fusco, radice fragrante, foliis oppositis, non stipulatis, oblongis, integris, glabris, supra brunneis, subtus viridibus, apice acuminatis, basi saepe obcordatis, majoribus 12 × 5 cm., parvis 5 × 1,5 cm., ; costa supra et subtus prominens ; nervi secundarii 3, utrinque obliqui ad marginem curvati nervi ultimi, transversales subinconspicui ; petiolus canaliculatus, 1 cm. longus.

Cymae pauciflorae, conglomeratae, parvae ; pedunculus brevis (3 mm.), bracteis ovatis, imbricatis.

Flores parvi (1 cm.), rosei, hermaphroditi, regulares ; pedicellus brevissimus 1-3 mm. longus.

Calyx 5-partitus, campanulatus, praefloratione quinconciali, segmentis deltoideis obtusis, intus puberulis, basi intus 2-squamatis.

Corolla rotata, 5-fida, praefloratione contorta, tubo brevi (1 mm.), lobis ovatis-lanceolatis, crassiusculis, intus puberulis, basi intus ornatis quinque squamulis sinibus corollae affixis.

Stamina infra squamulas corollae affixa, filamentis dis-

tinctis brevibus ; antherae ad capitem stigmati cohaerentes, loculis duo parallelis, pollini granuloso, connectivo brunneo dorso molliter barbato globoso carnosio apiculo crassiusculo inflexo.

Ovarium bicarpellatum, ovatum, centro calycis insertum, stylus brevissimus crassus, supra ovarium fissus ; stigma capitatum, pentagonum, obtusum, quinqueglandulosum, cum antheris adhaerens ; carpella duo, ad apicem leviter secedentia.

Fructus : folliculi duo, fusiformes (12 × 3 cm.), divaricati.

Semina plurima, parva, oblonga, carinata, compressa, 10 mm. longa, 3-4 mm. lata, apice comà longà (4 cm.) sessili ornata. Albumen tenue ; cotyledones oblongae, planae ; radícula supera.

E. — Essai de classification du genre « Hanghomia »

Connaissant avec certitude les caractères botaniques du genre nouveau *Hanghomia*, il est opportun maintenant d'essayer de lui trouver sa place dans la classification des Apocynacées.

Dans leur *Genera Plantarum*, BENTHAM et HOOKER (1) divisent cette famille en trois tribus :

I. — Anthères libres, non appendiculées à la base. Carpelles réunis en un seul ovaire..... **Carisseae.**

II. — Anthères libres, non appendiculées à la base. Carpelles distincts, quelquefois réunis par la base..... **Plumerieae.**

III. — Anthères appendiculées à la base, réunies en un cône autour du stigmat. Carpelles libres, fruit toujours formé de deux follicules **Echitideae.**

Par ses anthères fortement adhérentes au stigmat, le genre *Hanghomia* ne peut être classé ni dans la tribu des *Carisseae* ni dans celle des *Plumerieae*. Par contre, il ren-

(1) G. BENTHAM et J. D. HOOKER. — *Genera Plantarum*. Londini, 1873-1876, II, pp. 683-690.

trerait mieux dans la tribu des *Echitideae* ; mais, ses étamines, n'étant pas sagittées à la base, ne permettent pas de le ranger dans cette tribu.

Plus récemment, ENGLER et PRANTL, dans le *Pflanzen-Familien* (1), donnent une autre classification. Ces auteurs divisent la famille des Apocynacées en deux tribus :

A. — *Étamines libres ou très peu liées au stigmate.*

Loges habituellement non appendiculées et remplies de pollen jusqu'à la base. Fruit charnu. Graine habituellement non aigrettée. Lobes de la corolle se recouvrant généralement à gauche **Plumierioideæ.**

B. — *Étamines solidement adhérentes à la tête stigmatique.*

Loges toujours appendiculées. Sacs polliniques les plus externes non entièrement remplis de pollen. Lobes de la corolle se recouvrant le plus souvent à droite. Graines aigrettées presque sans exception **Echitoideæ.**

On constate que le genre *Hanghomia* peut très bien figurer dans la tribu des Echitoïdées. Celle-ci, à son tour, se divise en deux :

a) Anthères incluses dans le tube de la corolle. **Echitideæ.**

b) Anthères émergeant du tube corollien..... **Parsonsieæ.**

On a vu que les étamines avaient leurs filets insérés au sommet du tube corollien ; par conséquent, les anthères sont exsertes et le genre *Hanghomia* peut être classé dans la sous-tribu des *Echitoideae-Parsonsieae*, dont voici les principaux caractères :

Echitoideæ-Parsonsieæ. — Corolle rotacée, à lobes se recouvrant la plupart du temps à droite, le plus souvent pentamère. Étamines insérées au tube le plus souvent à la gorge. Anthères exsertes, souvent appendiculées à la base et incomplètement remplies de pollen, solidement adhérentes à la tête stigmatique. Stigmate de forme plus ou moins variable, capité. Ovaire apocarpe, ou syncarpe à la base, donnant à maturité un follicule déhiscent contenant une multitude de graines, le plus souvent aigrettées.

(1) A. ENGLER et K. PRANTL. *Op. cit.* (1895), pp. 122 et 183.

D'après la présence ou l'absence de disque, cette sous-tribu se subdivise en deux groupes, renfermant chacun plusieurs genres (*voir ci-dessous*).

La fleur de la liane **Hang-Hom**, n'étant pas pourvue d'un disque, doit faire ranger la plante dans le premier de ces deux groupes ; celui-ci ne comprend que deux genres, *Wrightia* et *Isonema*.

Le port de la plante, le caractère non glanduleux du calice, la forme du connectif et celle du style, enfin le diamètre relatif du follicule, différencient nettement le *Hanghomia Marseillei* des espèces appartenant aux deux genres précédents et peuvent suffire pour justifier la création d'un genre nouveau.

Les différences sont résumées dans le tableau ci-dessous :

I — Absence de disque :

- | | | |
|-----------------|---|--|
| a) ARBRISSEAUX. | { | <i>Calice</i> pourvu de 5 à 10 glandes. |
| | | <i>Style</i> filiforme. |
| | | <i>Fruit</i> cylindrique. Wrightia (10 à 12 espèces). |
| | { | I. — <i>Calice</i> avec nombreuses glandes. |
| | | <i>Style</i> filiforme. |
| | | <i>Connectif</i> appendiculé incurvé. |
| | | <i>Follicule</i> linéaire. Isonema (2 esp. de l'Ouest africain) |
| b) LIANES. | { | II. — <i>Calice</i> non glanduleux. |
| | | <i>Style</i> court. |
| | | <i>Connectif</i> épaissi pubescent. |
| | | <i>Follicule</i> fusiforme..... Hanghomia .
(genre nouveau). |

II. — Présence de disque (genres *Parsonsia*, *Lyonsia*, *Pottsia*, *Vallaris*, *Pleioceras*, *Malouetia*, *Robbia*, *Forsteronia*, *Thenardia* et *Prestonia*).

CHÁPITRE III

ÉTUDE COMPARATIVE de l'« HANGHOMIA » avec l'« HEMIDESMUS INDICUS » R. Br.

Nous avons remarqué la fréquence avec laquelle la plupart de nos correspondants nous signalaient, en conclusion de leurs rapports, l'identité possible de la liane **Hang-Hom** avec l'*Hemidesmus indicus* R. Br.

On sait, en effet, qu'il existe dans l'Inde, sous le nom indigène de **Nunnari**, et à Ceylan une plante grimpante possédant des racines odorantes, à odeur rappelant la Fève Tonka, et dont il est fait, dans l'Inde, depuis un temps immémorial, un grand usage comme tonique, diurétique, diaphorétique. A cause de l'aspect extérieur de ces racines, qui les fait ressembler à celles de la Salsepareille, elle est appelée aussi « Salsepareille indienne », alors qu'elle est, de toute évidence, différente des *Smitax* (qui appartiennent à la famille des Liliacées). Cette plante nommée *Periploca indica* par LINNÉ (1753) et décrite plus en détail par AINSLIE (1826) n'est autre que l'*Hemidesmus indicus* R. Br.

Comme nos correspondants, nous avons été frappé par la grande ressemblance qui existe entre ces deux lianes, et par le fait que toutes deux possèdent des racines parfumées à odeur rappelant celle de la Fève Tonka. Il est vrai que, dans les Asclépiadacées, il se trouve deux plantes qui paraissent bien spécifiées, dont les racines sont également odorantes.

L'une est le *Decalepis Hamiltonii* W. et Arn. ; l'autre, originaire de l'Afrique, est un *Chlorocodon*, probablement

le *Chl. Whitei* Hook f. Celle-ci est appelée « Murundo » par les indigènes de l'Oubangui, qui mâchent les racines pour se parfumer l'haleine.

A l'inverse des lianes indochinoise et indienne, le parfum en est parfaitement connu (1).

Lorsqu'on examine l'*Hanghomia Marseillei*, tout, dans son ensemble, port, végétation, racines, tiges, feuilles, etc., présente de grandes similitudes avec l'*Hemidesmus indicus*. Rien d'étonnant d'ailleurs, puisque ces deux végétaux appartiennent à des familles si voisines, ne différant guère que par certains caractères de la fleur, comme nous l'avons déjà fait remarquer.

L'*Hemidesmus indicus* R. Br., arbuste rampant ou grimpant à branches grêles, cylindriques, rameux quand il est âgé, possédant des lenticelles brun-rougeâtres, diffère très peu, comme on le voit, de la liane *Hanghomia Marseillei*. Comme les siennes, ses feuilles sont coriaces, par paires opposées (dans l'*Hemidesmus*, il arrive, mais très rarement, que deux paires opposées naissent au même niveau, mais dans ce cas, une paire est plus petite que l'autre), ovales, ou linéaires-oblongues, mucronées au sommet, arrondies à la base, glabres sur les deux faces, plus foncées en dessus. Le limbe mesure 4,5 à 5 cm. sur 2 à 2,5 ; ses bords, parfois recourbés, offrent une petite différence, car nous n'avons pas noté ce détail aussi marqué dans la liane indochinoise.

Le pétiole de cette dernière est un peu plus grand : 1 cm., tandis que celui de l'*Hemidesmus indicus* ne mesure que de 2 à 5 mm.

La nervure, contrairement à celle de la liane laotienne qui est proéminente sur les deux faces, est saillante en dessous et creusée en gouttière de l'autre côté. Les nervures secondaires sont moins nombreuses (4 à 5 paires), recourbées vers le haut, confluentes à la marge. Entre elles, il existe un réseau d'anastomoses formant une fine réticulation obscure. L'inflorescence est courte (5 à 8 mm.), à

(1) Voir plus loin, pages 105 et 107.

pédoncule très court (3 mm.), muni de nombreuses bractées ovales imbriquées et portant 1 à 2 fleurs épanouies, à la partie terminale d'une grappe simple (1). Le pédicelle est court (1 à 2 mm.), un peu renflé sous le calice.

On peut constater, à part quelques petites particularités, que les deux plantes sont très comparables. C'est dans la fleur, avons-nous dit, que les différences doivent exister.

On comprendra la difficulté de remarquer, après un simple examen, les caractères distinctifs, quand nous aurons précisé que l'une et l'autre ont des fleurs si petites que, pour les étudier en détail, il faut s'aider d'une forte loupe, voire même, comme nous l'avons fait, du microscope binoculaire.

Si le calice de la fleur de l'*Hemidesmus* est semblable à celui de la fleur de l'*Hanghomia*, en ce qu'il est formé de 5 sépales ovales aigus, ou subobtus, membraneux, longs de 1,5 mm., avec des petites écailles à la base interne entre les lobes, par contre la corolle commence à montrer des différences assez accusées.

Elle est urcéolée (2), tandis que celle de l'*Hanghomia* est rotacée, tordue, à tube très court (2 mm.), un peu plus court que les lobes, qui sont épais, charnus, longs de 4 mm., incurvés en dedans. Il existe une coronule qui pourrait offrir quelques ressemblances, à cause de ses 5 petites écailles

(1) D'après J. COSTANTIN. Flore générale de l'Indochine, sous la direction de H. LECOMTE, IV, fasc. 1, 1912, p. 16 à 18 avec figures.

DE LANESSAN. Manuel d'Histoire naturelle médicale, Paris, 1880, II, p. 913.

D'après BENTHAM et HOOKER, Genera Plantarum, Londini, 1873-1876, II, p. 740, l'inflorescence est une cyme contractée.

(2) D'après J. COSTANTIN (*loc. cit.*, p. 16).

Mais d'après DE LANESSAN, Les plantes utiles des colonies françaises, Paris 1886, p. 644, la corolle est rotacée ; de même d'après BENTHAM et HOOKER (*loc. cit.*, p. 740) et d'après SCHUMANN, in ENGLER et PRANTL (1895), *loc. cit.*, p. 218.

émarginées, sessiles entre les lobes de la corolle à la base des sinus, si toutefois elles n'étaient pas réniformes.

Les dissemblances sont profondes lorsque l'on compare les étamines.

L'*Hemidesmus* possède 5 étamines à filets distincts, mais contrairement à ceux de l'*Hanghomia Marseillei*, ils sont élargis et soudés à la base du tube de la corolle, et rétrécis sous l'anthère. Les anthères sont petites, cohérentes au sommet, imberbes, dotées d'un appendice membraneux, infléchi au-dessus du stigmate.

L'anthère est biloculaire et chaque loge contient deux sacs, renfermant chacun une masse pollinique.

Au lieu d'avoir du pollen pulvérulent; comme dans le cas des Apocynacées, l'*Hemidesmus indicus* possède, dans chaque loge, deux masses polliniques formées de pollen aggloméré, cohérentes par un translateur en forme d'urne ou de coupe irrégulière.

Le stigmate aussi est différent : il est pentagonal, mais aplati. Par contre, le fruit est semblable à celui de l'*Hanghomia* : il est formé de deux follicules cylindriques, de 12 à 16 cm., opposés, s'écartant presque à 180° et renfermant de nombreuses graines. Celles-ci sont un peu plus petites, mais semblablement aigrettées, oblongues, aplaties, carénées.

La morphologie externe n'est pas seule à présenter des dissemblances ; l'histologie aussi est intéressante à étudier comparativement.

Racine d'*Hemidesmus indicus* R. Br. (fig. 19). — Dans la racine, on note la présence d'un suber formé de cellules aplaties, disposées en files régulières, et remplies de matière colorante rouge-brunâtre.

Le parenchyme cortical est constitué, immédiatement en dessous de ce suber, par quelques assises de cellules régulières, allongées tangentiellement, contenant de l'amidon et des cristaux prismatiques d'oxalate de calcium, puis de plusieurs assises de cellules plus ou moins régulières, con-

tenant de l'amidon ; au sein de ce parenchyme, existent des laticifères. On remarque que, contrairement à la liane Hang-Hom qui possède dans son parenchyme cortical des fibres scléreuses, isolées, éparses et dans le péricycle des paquets

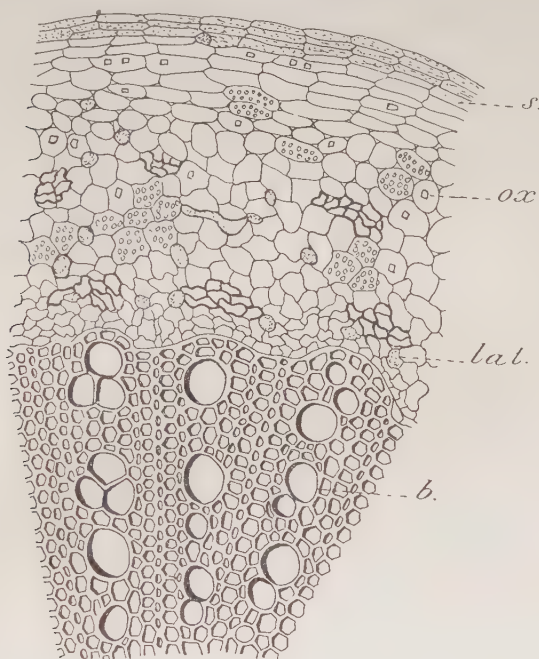


FIG. 19. — Section transversale de la racine
d'*Hemidesmus indicus* R. Br.

(Grossissement = 90 diamètres).

s., suber ; b., bois ; lat., laticifère ; ox., cristaux d'oxalate de calcium.

de fibres scléreuses (voir fig. 11, page 41), l'*Hemidesmus indicus* en est totalement dépourvu (voir fig. 19).

Le liber est constitué d'éléments petits, plus ou moins aplatis, irréguliers (1), et couvert dans la région péricyclique

(1) G. PLANCHON et E. COLLIN. — Les drogues simples d'origine végétale. Paris 1895, I, p. 691. Liber constitué par un tissu dense à cellules plus petites n'ayant pas de direction déterminée.

par des amas régulièrement espacés d'autres éléments très sinueux à parois plus épaissies (1). Ce liber, très riche en laticifères, a un aspect différent de celui de la liane indochinoise qui est régulier et homogène.

Le bois, au contraire, est identique. Il comprend des vaisseaux généralement isolés, des fibres sclérifiées, régulières, disposées en files radiales, séparées par d'autres, plus longues que larges, formant des rayons médullaires unisériés étroits.

Tige (fig. 20). — Du point de vue anatomique, la tige se distingue de celle de l'*Hanghomia* par l'absence des amas de fibres péricycliques, à parois épaissies, aplaties et difficilement colorables.

Le suber est constitué de cellules rectangulaires régulièrement disposées, contenant une matière colorante brunnâtre.

Vient ensuite le parenchyme cortical, formé de cellules régulières polyédriques contenant de l'oxalate de calcium en cristaux prismatiques sous le suber et des petits grains d'amidon dans tout le parenchyme, qui est parcouru par des laticifères. Ceux-ci sont plus nombreux dans le liber, qui est régulier et sans caractère bien déterminé.

Le bois est semblable à celui de la racine.

Au-dessous du bois, il existe du tissu criblé périmédullaire et une moelle centrale. On rencontre des laticifères surtout dans le tissu criblé surnuméraire.

Feuille (fig. 21). — La feuille de l'*Hemidesmus* est peu différente de celle de l'*Hanghomia*. Le limbe est limité par deux épidermes glabres, à cellules régulières cutinisées. En dessous de l'épiderme supérieur, on rencontre une assise de cellules palissadiques ; le parenchyme hétérogène asymétrique, d'aspect réticulé, est constitué par des cellules allongées, sinueuses, orientées dans toutes les directions.

(1) Constatation également faite par RICARDOU. Etude des Asclépiadacées. *Thèse dipl. Pharm.*, Paris, déc. 1893.

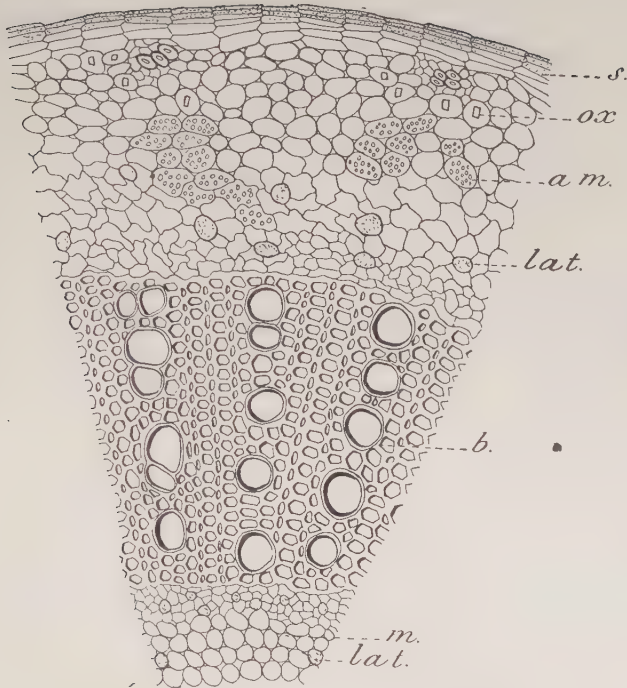


FIG. 20. — Section transversale de la tige
d'*Hemidesmus indicus* R. Br.

s., suber; b., bois; m., moelle; lat., laticifère; ox., cristaux d'oxalate de calcium;
am., amidon.

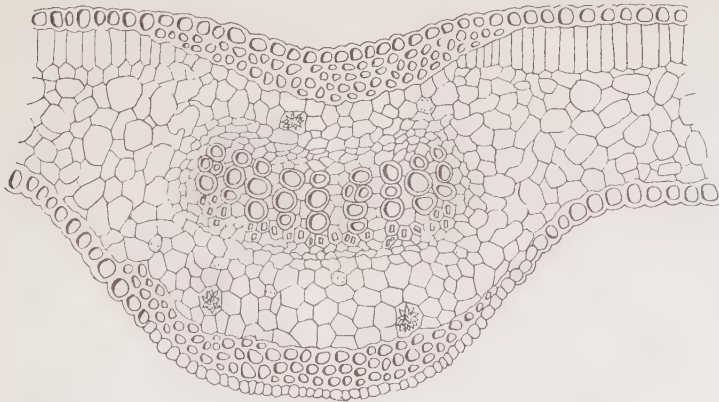


FIG. 21. — Section transversale de la feuille d'*Hemidesmus indicus* R. Br., dans la région de la nervure médiane.

(Grossissement = 60 diamètres).

La *nervure médiane* est concave à la face supérieure et convexe à l'autre face. Sous les deux épidermes on trouve du collenchyme. Au centre, il existe un arc ligneux peu accentué, auquel s'adosse d'un côté du liber normal, et de l'autre, du tissu criblé surnuméraire. Parenchyme fondamental constitué de cellules régulières et sans caractère spécial. On remarque la présence de laticifères dans le parenchyme fondamental et le liber, surtout dans le tissu criblé surnuméraire.

Contrairement à la feuille de *Hanghomia*, qui ne contient pas d'oxalate de calcium, on note, dans celle de l'*Hemidesmus indicus*, la présence de cristaux prismatiques très petits dans la première assise du liber normal, et quelques oursins épars dans le parenchyme fondamental.

Cette étude anatomique a été faite, avec des résultats identiques, tant sur des échantillons d'*Hemidesmus indicus* R. Br. provenant du British Museum de Londres que sur d'autres, existant au Musée des Drogues simples d'origine végétale de la Faculté de Pharmacie de Paris.

• DEUXIÈME PARTIE

Étude de la Composition chimique

CHAPITRE PREMIER

EXTRACTION DU PRODUIT ODORANT

A. — Essais préliminaires

La recherche et l'étude du produit odorant que contenait la liane devaient nécessairement trouver place dans ce travail.

Tout d'abord, il importait de savoir si la racine devait son parfum à une huile essentielle, ou à une résine aromatique, ou bien à un produit cristallisé, car du résultat de cette première recherche dépendait la façon dont serait conduite l'étude chimique.

On pouvait soupçonner la présence d'une huile essentielle, ce qui est un cas très fréquent dans le règne végétal.

Le premier essai effectué en vue d'extraire cette essence fut une distillation à partir des racines de la plante.

Le mode opératoire adopté a été le suivant :

• *Entraînement par distillation.* — Les racines sèches de Hang-Hom furent pulvérisées assez finement et une certaine

quantité de cette poudre fut mise avec de l'eau dans le ballon d'un appareil distillatoire.

La distillation sous pression ordinaire, commencée après que la poudre fut bien imbibée, donna un distillat dont les premières portions possédaient une odeur simplement aromatique ; bientôt, l'odeur devint plus franchement vanillinée ; en même temps, une substance blanchâtre apparaissait dans le réfrigérant et était entraînée dans le flacon récepteur.

L'essai fut prolongé pendant un temps suffisamment long (environ une heure). Le distillat recueilli était légèrement trouble, à odeur rappelant celle de la racine ; il contenait en suspension cette substance blanchâtre qui semblait être le produit odorant recherché.

Pour l'isoler, une filtration ne semblant pas favorable, le distillat fut introduit dans une ampoule à décantation et épuisé, à trois reprises, au moyen d'éther, à raison de 30 cc. chaque fois.

La substance était soluble dans ce véhicule. Les solutions étherées, séparées du distillat, furent réunies, lavées à plusieurs reprises, séchées sur du sulfate de sodium anhydre, puis filtrées, recueillies dans un petit cristalliseur et finalement abandonnées à l'évaporation à l'air libre.

Le résidu obtenu était d'aspect huileux, légèrement jaunâtre ; il ne tarda pas à cristalliser en fines aiguilles jaunes, à odeur forte, caractéristique.

Le produit était certainement impur. Il fut dissous dans de l'éther, mais, comme il était très soluble, il ne cristallisa qu'après évaporation totale du solvant.

Quelques essais rapides montrèrent qu'il était soluble aussi dans : l'alcool, le chloroforme, le benzène.

La purification fut obtenue facilement par cristallisations successives dans un mélange à parties égales d'alcool et d'éther. Le produit essoré des eaux-mères, de couleur jaunâtre, à odeur térébenthinée, se présentait non plus en fines aiguilles soyeuses, mais en petits cristaux transparents, dont l'odeur forte, agréable, rappelait celle de la vanilline.

Il résultait de cette première recherche que la racine de la liane indochinoise Hang-Hom devait son parfum non pas à une essence, mais à un produit concret, cristallisable, analogue probablement à la vanilline, ou au pipéronal, ou bien à la coumarine, substances parfumées souvent rencontrées dans le règne végétal.

Les premiers essais ayant été très encourageants, il fallait, pour continuer cette étude, obtenir de plus grandes quantités de produit cristallisé.

Or, la méthode précédente ne pouvait pas convenir, car elle était trop lente, nécessitait pour l'entraînement total de la substance odorante une trop grande quantité d'eau, et, finalement, donnait un produit quelque peu altéré.

Ces difficultés tenaient sans doute à la fragilité du produit et peut-être aussi à sa solubilité dans le suc cellulaire de la racine, ou plutôt dans le latex. Nous avons vu, en effet, que, si on malaxait ce dernier avec de l'eau, celle-ci devenait odorante. Il est vraisemblable que le produit odorant n'était libéré qu'au fur et à mesure de la distillation.

Il a donc fallu avoir recours à d'autres procédés.

Mettant à profit la grande solubilité de la substance odorante, nous avons préparé un extrait, afin d'avoir le maximum de cette substance dans un volume réduit. Dès lors, il ne restait plus qu'à extraire celle-ci par un entraînement au moyen de la vapeur d'eau.

Extraction par l'alcool acidifié par l'acide tartrique. —

Une quantité voisine de 500 grammes de racines finement pulvérisées, introduite dans un percolateur, fut épuisée par 5 litres d'alcool à 90° contenant 1 pour 100 d'acide tartrique cristallisé. Ce traitement avait pour but de fournir, outre le principe odorant, un liquide acide qui permettrait la recherche ultérieure des alcaloïdes (*voir page 121*).

La poudre, humectée pendant 2 heures, a été mise ensuite à macérer dans un percolateur avec une quantité d'alcool tartrique à 1 pour 100, suffisante pour la recouvrir totalement.

Au bout de 48 heures de contact, le solvant a été soutiré et la poudre fut lixiviée avec le restant de l'alcool acide, suivant les règles générales de ce mode d'épuisement.

La liqueur obtenue, d'odeur très aromatique, fortement colorée en rouge brun, a été filtrée, puis introduite dans le ballon d'un appareil distillatoire dont le ballon récepteur était en communication avec une trompe à vide. L'alcool fut distillé au bain-marie sous pression réduite à 20 mm. de mercure et à une température voisine de 60°. Lorsque les trois quarts du solvant ont été recueillis, celui-ci a été remplacé par 500 cc. d'eau environ et un autre flacon récepteur a été adapté.

La distillation fut reprise, toujours sous pression réduite. Après quelques instants, le produit odorant ne tarda pas à apparaître et à s'amasser dans les parties les plus froides du réfrigérant, pour être finalement entraîné par le distillat dans le flacon récepteur.

Lorsque la distillation fut terminée, le distillat a été introduit dans une ampoule à décantation et épuisé à plusieurs reprises avec une quantité suffisante d'éther.

Les solutions éthérées, réunies, lavées, puis desséchées sur du sulfate de sodium anhydre, ont été filtrées, puis abandonnées, par fractions, dans un petit cristalliseur, à l'évaporation spontanée.

Il a été obtenu une quantité voisine de 1 gr. 20 de substance odorante, cristallisée en fines aiguilles à odeur fortement vanillinée, solubles, comme précédemment, dans l'alcool, le chloroforme, le benzène ; par contre, extrêmement peu soluble dans l'eau froide. Le point de fusion non corrigé, pris au tube capillaire, était de 36-37°.

Le produit fut alors purifié par de très nombreuses cristallisations dans les principaux solvants, et en particulier dans le mélange alcool-éther, jusqu'à point de fusion constant. Celui-ci a été trouvé de 41-42°, au tube capillaire. Prise au bain de mercure, la température de fusion a été identique.

Après ces premiers essais, qui ont permis d'isoler une petite quantité de produit odorant et de déterminer ses prin-

cipaux solvants, nous avons entrepris une série d'épuisements avec chacun d'eux, afin de pouvoir choisir ceux qui sembleraient préférables pour une extraction pratiquée sur une grande quantité de plante.

Epuisement par de l'alcool à 95°. — Une prise d'essai de 10 grammes de poudre fine de racine a été épuisée par de l'alcool à 95° dans un appareil de SOXHLET jusqu'à obtention de liquide extractif incolore.

La liqueur obtenue a été concentrée par distillation au bain-marie sous pression réduite, puis finalement évaporée à sec dans un petit cristalliseur préalablement taré.

La moyenne de plusieurs résultats a donné un chiffre de 14,9 % d'extract alcoolique.

Celui-ci est rouge-brun, d'odeur aromatique, complètement soluble dans l'alcool fort, incomplètement soluble dans l'éther.

Quand cet extrait est délayé dans l'eau et soumis à la distillation, on ne tarde pas à remarquer l'entraînement du produit odorant, tandis qu'il reste dans le ballon une matière d'aspect résineux, rouge foncé, d'odeur agréable, mais non vanillinée.

Epuisement par de l'éther. — La poudre fut traitée par de l'éther, dans l'appareil à épuisement continu imaginé par M. FRANÇOIS. Nous rappelons que celui-ci se compose d'un ballon surmonté d'une allonge, puis d'un réfrigérant (1). Une cheminée centrale, en verre, est disposée dans cette allonge dans laquelle la poudre est uniformément tassée.

Placé sur un bain-marie modérément chauffé au moyen d'une résistance électrique, l'éther entre en ébullition et ses vapeurs, passant dans la cheminée centrale, vont se condenser dans le réfrigérant. Le solvant, en retombant goutte à goutte sur la poudre, l'épuise continuellement.

(1) M. FRANÇOIS. — Manipulations de Chimie analytique appliquée. Paris, DOIN, édit., 1919, p. 106.

L'opération a dû être prolongée très longtemps pour obtenir une extraction complète.

Après évaporation du solvant, d'abord par distillation sous pression réduite, ensuite spontanément à l'air libre dans un cristalliseur taré, nous avons obtenu 2 gr. 34 % d'extrait jaune verdâtre d'odeur vanillinée, gras au toucher, incomplètement soluble dans l'alcool et l'acétone.

Immédiatement après, la poudre a subi, pour la recherche des alcaloïdes, un autre traitement ; le détail en sera exposé plus loin (voir page 122).

Epuisement par le benzène. — Le rendement en extrait benzénique, obtenu dans des conditions analogues, a été de 3,18 %.

Le produit est de couleur verdâtre foncée, d'odeur aromatique complexe ; au toucher, il est collant et poisseux, partiellement soluble dans l'alcool fort ; la solution abandonne par évaporation un résidu vert foncé, odorant, poisseux. La partie soluble dans l'alcool, de cet extrait benzénique, était de 1,27 % (sur 3,18 soluble dans le benzène), par rapport à la plante sèche, soit 40 % de l'extrait benzénique.

Epuisement par l'éther de pétrole. — Le rendement en extrait pétroléique a été de 2,1 %. C'est un extrait peu différent des précédents, vert foncé, plutôt gras au toucher, aromatique, partiellement soluble dans l'alcool.

*
**

A la suite de ces essais, il se précisait que la teneur en matière odorante dans la plante ne devait pas être très élevée et, partant, qu'il ne fallait pas compter extraire directement, par simple épuisement de la racine, la substance recherchée.

La meilleure méthode semblait devoir être celle qui consisterait à préparer, avec l'un ou l'autre des solvants essayés, un extrait le plus riche possible en produit odorant, en même temps que le moins chargé en matières extractives.

puis d'isoler ce produit, soit par un entraînement par la vapeur d'eau, soit, ce qui semblerait préférable, en opérant une distillation dans le vide.

Pour obtenir finalement une quantité suffisante de substance, il fallait traiter d'assez grandes quantités de matière première. C'est alors qu'un nouvel envoi fut demandé à la colonie et que 25 kilos nous furent expédiés.

Manipuler de telles quantités était impossible dans un laboratoire de recherches. Sur la recommandation de M. le Prof^r Em. PERROT, nous nous sommes adressé à la maison E. CHARABOT et C^{ie}, à Grasse, qui a bien voulu se charger de l'extraction industrielle et nous communiquer les précieux renseignements la concernant.

Nous prions M. le Sénateur E. CHARABOT et son chimiste, M. MORÉNA, d'agréer ici l'expression de nos sentiments reconnaissants.

B. — Traitement industriel

Le traitement a été pratiqué sur un mélange de racines de liane Hang-Hom de variété rouge et de variété blanche, contenant aussi quelques fragments de tige.

A. — EXTRACTION PAR LE BENZÈNE

Le travail a débuté par un broyage dans des appareils spéciaux, qui ont divisé la racine jusqu'à la grosseur de grains d'avoine.

24 kilos 600 de racine ainsi concassée furent introduits dans un appareil appelé « batteuse » et composé d'un récipient clos, muni d'agitateurs mécaniques, avec 147 litres de benzène (représentant 6 fois le poids de la matière première), et malaxés pendant 30 heures à la température ordinaire.

Après ce premier traitement, le solvant a été décanté, puis remplacé par une quantité égale de benzène pur. Le pro-

duit est resté en contact avec le liquide pendant encore 30 heures, après quoi ce dernier a été décanté et séparé.

Les deux liquides d'épuisement réunis, puis distillés sous la pression ordinaire, ont laissé un résidu de 720 grammes.

Celui-ci se présentait sous l'aspect d'une masse solide à froid, pâteuse à chaud, de couleur vert foncé, à odeur forte, complexe, aromatique.

Le rendement a été de 2,92 %.

Le premier extrait a été désigné sous le nom d' « *essence concrète A* ». Les racines étant encore aromatiques, ce qui laissait supposer que la totalité du principe odorant n'avait pas été extraite, il a été procédé à un nouveau traitement.

Les racines déjà épuisées, sorties de l'appareil, puis séchées à l'air libre, furent alors broyées plus finement.

Dans cette opération, 12 kilos furent traités au moyen de 70 litres de benzène pur, pendant 24 heures, à la température ambiante et de la même manière que précédemment.

Le dissolvant, évaporé par distillation, a donné 59 grammes d'extrait appelé, pour le distinguer du premier, « *Essence concrète B* » ; cette fois, le rendement a été de 0,49 %.

Soumise à trois reprises à l'action du benzène, la racine a donc fourni deux extraits appelés « *Essence concrète A* » et « *Essence concrète B* », dont la composition était un mélange, en proportions différentes, de produit odorant et d'autres matières extractives.

B. — REPRISE PAR L'ALCOOL

TRAITEMENT DE L'ESSENCE CONCRÈTE A

La totalité de l'essence concrète A, soit 720 grammes, a été traitée à trois reprises successives par chaque fois 5 litres 760 d'alcool à 95°.

Les solutions alcooliques, réunies, puis filtrées, ont été refroidies à une température de — 12 à — 15°, pendant une nuit, puis filtrées à nouveau pour éliminer le dépôt cireux verdâtre qui s'était produit.

Ensuite distillées sous pression ordinaire, elles ont abandonné un résidu de 300 grammes, vert foncé, très odorant, collant et poisseux, appelé dans l'industrie « *Essence absolue A* » dont le rendement a été de 1,22 %.

TRAITEMENT DE L'ESSENCE CONCRÈTE B.

De la même manière, les 59 grammes d'essence concrète B ont été traités par l'alcool fort, ce qui a donné 14 grammes d'*essence absolue B*.

Le rendement est ici de 0,11 %.

C. — DISTILLATION, DANS LE VIDE, DE L'ESSENCE ABSOLUE

PREMIÈRE EXPÉRIENCE

L'appareil utilisé pour réaliser cette première distillation se composait d'un ballon à distiller chauffé au bain d'huile, obturé par un bouchon traversé d'un thermomètre, et d'un tube étiré plongeant jusqu'au sein de l'essence absolue qu'il contenait et destiné à permettre une rentrée d'air.

Le tube à dégagement communiquait directement avec un petit ballon à distiller hermétiquement clos, lui-même relié, par son tube latéral, avec un manomètre et une trompe à vide.

La trompe fut mise en marche et le bain d'huile chauffé progressivement, en prenant des précautions contre la mousse qui se produisait.

Il restait dans l'extract un peu d'alcool, qui distilla d'abord et fut séparé.

Puis, vers 50°, il apparut un liquide huileux d'aspect légèrement jaunâtre. La fraction passant au-dessous de 100°, sous pression de 20 à 30 mm., fut recueillie séparément et la distillation fut poursuivie.

A partir de ce moment et pendant toute la fin de l'expérience, la pression fut réduite à 5 mm. de mercure.

Le liquide jaunâtre visqueux continua à distiller sans qu'on ait pu constater de point fixe. La température s'éleva

progressivement jusqu'à 120° ; mais, à ce moment, une légère décomposition pyrogénée fut remarquée et la distillation fut interrompue.

Voici le tableau de la distillation de 104 gr. d'essence absolue.

FRACTIONS	TEMPÉRATURE DE DISTILLATION	PRESSION	POIDS RECUEILLI	%
I	< 100°	20-30 $\frac{m}{m}$	2 gr 48	2,4
II	105-120°	5 $\frac{m}{m}$	18 gr. 20	17,5
Résidu	120°		82 gr.	78,8
Pertes			1 gr 32	1,3

Le distillat était un liquide d'aspect huileux très aromatique légèrement jaunâtre. Il ne tarda pas à se prendre en masse, le magma cristallin restant surmonté d'une couche huileuse d'odeur empyreumatique assez désagréable.

L'absence de point fixe à la distillation est une autre preuve de la complexité du mélange.

Les cristaux furent essorés et mis à cristalliser plusieurs fois dans le mélange alcool-éther, jusqu'à point de fusion constant ; celui-ci fut trouvé égal à 41-42° comme précédemment.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE

Un peu plus tard, en continuant ces recherches, nous avons opéré une nouvelle distillation, au laboratoire de Pharmacie galénique de M. le Prof^r A. GORIS, à la Faculté de Pharmacie (1).

(1) Nous sommes très reconnaissant à M. M.-M. JANOT, assistant du laboratoire, du bon accueil qu'il nous fit et des nombreux conseils qu'il nous prodigua, et nous remercions également M. Em. CHONGA, qui a bien voulu nous guider au cours de cette manipulation.

L'appareil se composait d'un ballon de CLAISSEN dans lequel on avait versé 114 grammes d'essence absolue. Il était muni d'un tube étiré permettant la rentrée d'air et d'un thermomètre (fig. 22). Le tube à dégagement communiquait directement avec un tube à distiller qui était en relation avec une pompe actionnée par un moteur électrique et permettant d'obtenir un vide profond.

La distillation fut assez longue et pénible, à cause de la présence d'un peu d'alcool dans l'extrait et surtout de la production d'une mousse persistante.

À partir de la température de 90° et sous une pression de 0 mm. 95 de pression, il distilla un liquide jaunâtre visqueux, analogue à celui déjà décrit. Vers 137° , le distillat prit une teinte plus foncée, par suite d'une légère décomposition pyrogénée ; c'est à ce moment que la distillation fut arrêtée.

Le liquide obtenu ne tarda pas à cristalliser. Les cristaux, séparés du liquide jaunâtre par essorage à la trompe, furent purifiés par cristallisations successives dans le mélange alcool-éther.

Le produit se présentait alors sous la forme de beaux cristaux incolores, transparents, à odeur forte rappelant celle de la vanilline ou celle du pipéronal.

Le point de fusion non corrigé, déterminé au tube capillaire, était identique à celui trouvé au cours des essais préliminaires, c'est-à-dire $41-42^{\circ}$.

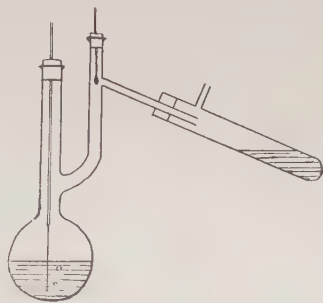


FIG. 22. — Dispositif pour la distillation de l'« essence absolue » sous pression réduite.

CHAPITRE II

ÉTUDE DU PRODUIT ODORANT

A. — Principaux Caractères

a) CARACTÈRES PHYSIQUES DU PRODUIT ODORANT

Le principe odorant retiré de la racine de la liane **Hang-Hom** est, comme nous l'avons dit, une substance concrète, cristallisable.

Son odeur rappelle celle de la coumarine, de la vanilline ou du pipéronal, sans qu'il soit possible de la définir nettement. Elle est particulièrement agréable lorsqu'on étale sur la paume de la main une très petite quantité de produit.

La saveur est d'abord légèrement sucrée, puis elle devient âcre et piquante.

Cette substance est soluble en toutes proportions dans l'alcool éthylique, l'éther éthylique, le benzène, l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'alcool méthylique, le chloroforme, le sulfure de carbone, les huiles végétales ; elle se dissout plus difficilement dans l'éther de pétrole, l'alcool amylique et l'oxyde d'amyle.

Très peu soluble dans l'eau froide, elle l'est un peu plus dans l'eau chaude, mais on peut l'entraîner par la vapeur d'eau.

Elle cristallise de l'éther en très fines et très belles aiguilles incolores ; du mélange alcool-éther à parties égales, en petits cristaux, et de l'éther de pétrole en lamelles longues et très minces.

Soumis aux rayons ultra-violet, ces cristaux prennent une teinte jaune, avec fluorescence faible, mais très nette.

Le produit odorant se résinifie en vieillissant ; l'odeur devient forte et térébenthinée et la couleur jaune, puis rougeâtre.

Une altération semblable se produit encore plus rapidement par l'action de l'air et surtout de la chaleur.

b) PRINCIPAUX CARACTÈRES CHIMIQUES

Le principe odorant est soluble dans l'acide sulfurique, en donnant une coloration rouge saumon.

L'acide chlorhydrique le dissout également en prenant, au bout de quelques minutes, une coloration rose.

Si l'on fait bouillir la substance pendant une quinzaine de minutes avec de l'acide chlorhydrique au $1/5^{\circ}$, elle se transforme en une matière colorante violette, complètement insoluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'éther de pétrole...

Elle est soluble dans l'acide nitrique, et cette solution possède une coloration vert pâle.

L'acide acétique la dissout également.

Avec les alcalis (soude, potasse, ammoniac) on obtient des solutions douces d'une coloration jaune citron, qui par agitation avec de l'éther ou du chloroforme ne se communique pas à ceux-ci.

La solution de carbonate de sodium à 5 % solubilise à froid le produit odorant en donnant une liqueur verte qui, acidifiée, laisse reprécipiter le corps primitif.

Par contre, il est complètement insoluble dans une solution saturée de bicarbonate de sodium.

Il ne réduit pas l'iodate de potassium, ni le ferri-cyanure de potassium.

Mis sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique, il devient tardivement violacé et communique au bout d'un temps assez long une teinte violette à l'acide.

Si l'acide sulfurique est remplacé par de l'anhydride phos-

phorique, c'est la surface de celui-ci qui prend cette coloration violette.

Les vapeurs d'acide chlorhydrique, sous une cloche, produisent cette même coloration après un temps assez prolongé.

Si le produit cristallisé se trouve en contact avec du fer, il prend immédiatement une coloration rouge grenat.

Lorsqu'on dissout des traces de produit dans une très petite quantité d'alcool et qu'on ajoute de l'eau, on obtient un liquide qui donne, avec les solutions diluées de sels ferriques (chlorure, sulfate, alun de fer ammoniacal), une coloration rouge grenat très foncée.

Si l'on agite le produit odorant avec de l'eau distillée, puis ajoute une goutte de perchlorure de fer, on obtient une coloration rouge grenat insoluble dans l'éther ou le chloroforme et disparaissant par addition d'une goutte d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique..

Cette réaction colorée très sensible permet de déceler des traces infinitésimales de produit odorant.



B. — Étude de la Constitution chimique

a) RECHERCHE ET DOSAGE DES ÉLÉMENTS

RECHERCHE DU CARBONE

Une faible quantité de produit odorant a été introduite dans un petit creuset de quartz et soumise à l'action progressive de la chaleur.

La fusion est instantanée, puis il se dégage des vapeurs blanchâtres qui ne tardent pas à s'enflammer, en même temps qu'un léger dépôt de charbon se produit sur les parties hautes du creuset.

En prolongeant l'essai, la substance est complètement brûlée et ne laisse aucun résidu. Elle semble donc bien être une matière purement organique.

RECHERCHE DE L'AZOTE

Il importait ensuite de savoir si la substance renfermait de l'azote. La recherche de cet élément a été pratiquée par la méthode de V. CASTELLANA (1).

Dans un petit mortier de verre, 0 gr. 025 de substance a été trituré avec 0 gr. 20 environ du mélange magnésium-carbonate de potassium (magnésium en poudre, 3 mol. et carbonate de potassium, 1 molécule).

Le mélange total a été introduit dans un petit tube à essai et porté dans la flamme d'un bec de BUNSEN, de façon à obtenir vivement une fusion ignée. Lorsque la masse fut portée au rouge sombre et sans attendre, le tube a été plongé dans environ 5 cc. d'eau distillée contenue dans un verre à expérience.

Après le bris du tube, la masse a été triturée à l'aide d'un agitateur pour opérer la dissolution complète des produits de la réaction et le liquide a été filtré.

Le liquide limpide a ensuite été additionné de II gouttes de solution de sulfate ferreux à 3 %, de I à II gouttes de solution diluée de perchlorure de fer et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour passer en liqueur acide.

Aucune coloration ne s'est produite.

La substance n'était donc pas azotée, car on sait que, dans ces conditions, les matières azotées fournissent une très belle coloration bleu foncé, voire même un précipité de la même couleur, en raison de la formation de ferrocyanure ferrique.

La fusion alcaline ayant démontré également l'absence de soufre et de phosphore, nous avons acquis la certitude que le produit odorant est une substance ternaire.

COMBUSTION

Il importait ensuite d'établir les proportions centésimales des éléments : carbone, hydrogène et oxygène.

(1) V. CASTELLANA. — Metodo per ricercare l'azoto nelle sostanze organiche. *Gazz. chim. ital.*, 1904, **34**, II, pp. 357-360.

Une combustion a permis de doser ces éléments et les chiffres trouvés ont été les suivants :

Carbone	63,2	%
Hydrogène	5,49	%
Oxygène (par différence)	31,31	%

Il fallait ensuite déterminer le poids moléculaire.

b) DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE (CRYOSCOPIE)

Des résultats de l'analyse élémentaire, on déduit immédiatement que le carbone, l'hydrogène et l'oxygène sont entre eux dans les proportions respectives :

$$\text{C } \frac{63,2}{12} \qquad \text{H } \frac{5,49}{1} \qquad \text{O } \frac{31,31}{16}$$

ou :

$$\text{C } 5,27 \qquad \text{H } 5,49 \qquad \text{O } 1,96$$

Le composé correspond donc à la formule :

$$(\text{C } 5,27 \quad \text{H } 5,49 \quad \text{O } 1,96)_x = \text{M}$$

dans laquelle il reste à déterminer M. Nous l'avons fait par la cryoscopie.

On n'ignore pas, et **RAOULT** lui-même fut le premier à attirer l'attention sur ce point, que certaines solutions se congèlent d'une manière anormale et n'obéissent plus à la loi qu'il a établie. C'est le cas, notamment, des solutions benzéniques de composés oxhydylés.

Or, dès le début de ce travail, nous avons été frappé par l'analogie d'odeur qui rapproche de la vanilline notre produit odorant. De plus, des recherches analytiques préliminaires ayant révélé l'existence, dans la molécule, d'une fonction aldéhyde et d'une fonction phénol (1), la proche parenté avec la vanilline, ou peut-être avec le pipéronal s'affirmait.

(1) Ces recherches seront décrites en détail plus loin et sont pleinement confirmées par les expériences ultérieures (voir pages 95 à 101).

Nous avons alors songé à éviter l'emploi du benzène comme solvant.

Malheureusement, la substance à étudier est pratiquement insoluble dans l'eau et des essais répétés ont démontré que l'acide acétique n'est pas non plus utilisable : pour une même concentration, le point de congélation s'abaisse graduellement en fonction du temps, laissant ainsi supposer une réaction chimique entre le dissolvant et le corps dissous.

Il fallait donc tenter d'utiliser le benzène en s'efforçant d'éliminer la cause d'erreur due à l'incertitude de la valeur de la constante K. Voici comment nous avons essayé de tourner la difficulté.

En faisant abstraction des positions relatives des divers groupements, il semble légitime de supposer que les solutions benzéniques du composé odorant inconnu et celles de la vanilline ou du pipéronal se comporteront d'une manière analogue quand on les refroidira dans les mêmes conditions.

Ceci nous a conduit à étudier successivement la congélation de ces divers solutés en suivant le mode opératoire indiqué par M^{lle} M.-Th. FRANÇOIS (1).

APPAREIL ET MODE OPÉRATOIRE

L'appareil que nous avons utilisé est classique. Il se compose d'une éprouvette cryoscopique à tubulure latérale, placée à l'intérieur d'une seconde éprouvette plus grande, afin qu'il existe une couche d'air entre la première et le bain réfrigérant. Celui-ci est un mélange d'eau et de glace contenu dans un cristalliseur en verre de forme haute, placé au centre d'une boîte en bois à garniture de liège aggloméré pour le protéger contre la température ambiante.

Le bouchon obturant l'éprouvette cryoscopique est percé de deux trous, l'un permettant de laisser passer un thermomètre spécial pour les mesures cryoscopiques avec le ben-

(1) M^{lle} M.-Th. FRANÇOIS. — Influence des corps dissous sur l'abaissement moléculaire du point de congélation dans le benzène et le nitrobenzène. *Thèse Doct. Sc. phys.*, Paris, 1929, p. 123.

zène, gradué en $1/100^{\text{es}}$ de degré, dont il est possible de lire les demi-divisions, et l'autre un agitateur formé d'un fil de nickel enroulé en spirale.

Dans l'éprouvette rigoureusement propre et sèche, on verse un poids exactement connu de solvant et l'on prend à plusieurs reprises son point de congélation.

Puis, par la tubulure latérale, on fait tomber dans le solvant, à l'aide d'un cornet de papier noir et glacé, un cristal du produit étudié. Par différence des deux pesées du récipient contenant le produit odorant, on connaît le poids de substance introduite, d'où il est facile de calculer la concentration de la solution benzénique.

Le tube latéral étant immédiatement bouché, on agite pour opérer la dissolution. Ensuite, on détermine le nouveau point de congélation. L'éprouvette est ensuite sortie de son manchon et réchauffée dans la main pour liquéfier le mélange, afin de pouvoir observer une seconde fois la congélation.

Par de nouveaux apports, on augmente à chaque fois la concentration et on détermine comme précédemment les points de congélation correspondants.

A l'aide des résultats obtenus, on construit une courbe en portant les concentrations en abscisses et les abaissements en ordonnées.

Voici les résultats obtenus :

CRYSCOPIE DE LA VANILLINE DANS LE BENZÈNE.

Poids de benzène : 24 gr. 1845.

Point de congélation : $+ 5^{\circ}52$.

EXPÉRIENCE	POIDS de la substance	CONCENTRATION	POINT de congélation	ABAISSEMENT
I.	0 gr. 007	0.0289 %	$5^{\circ}50$	$0^{\circ}02$
II.	0 gr. 026	0.107 %	$5^{\circ}46$	$0^{\circ}06$
III.	0 gr. 049	0.202 %	$5^{\circ}41$	$0^{\circ}11$
IV.	0 gr. 0665	0.274 %	$5^{\circ}38$	$0^{\circ}14$

CRYOSCOPIE DU PIPÉRONAL.

Poids du benzène : 23 gr. 3120.

Point de congélation : +5°53

EXPÉRIENCE	POIDS de la substance	CONCENTRATION	POINT de congélation	ABAISSEMENT
I.	0 gr. 0175	0,075 %	5°49	0°04
II.	0 gr. 038	0,163 %	5°44	0°09
III.	0 gr. 066	0,283 %	5°39	0°14
IV.	0 gr. 0785	0,336 %	5°375	0°155
V.	0 gr. 0950	0,407 %	5°34	0°19
VI.	0 gr. 1055	0,454 %	5°32	0°21

CRYOSCOPIE DU PRODUIT INCONNU.

Poids de benzène : 28 gr. 0280.

Point de congélation : +5°525.

EXPÉRIENCE	POIDS de la substance	CONCENTRATION	POINT de congélation	ABAISSEMENT
I.	0 gr. 021	0,074 %	5°485	0°045
II.	0 gr. 0335	0,1195 %	5°460	0°07
III.	0 gr. 047	0,1676 %	5°435	0°095
IV.	0 gr. 0555	0,1980 %	5°420	0°11
V.	0 gr. 065	0,2319 %	5°40	0°13
VI.	0 gr. 0795	0,2836 %	5°37	0°16
VII.	0 gr. 0935	0,3335 %	5°35	0°18

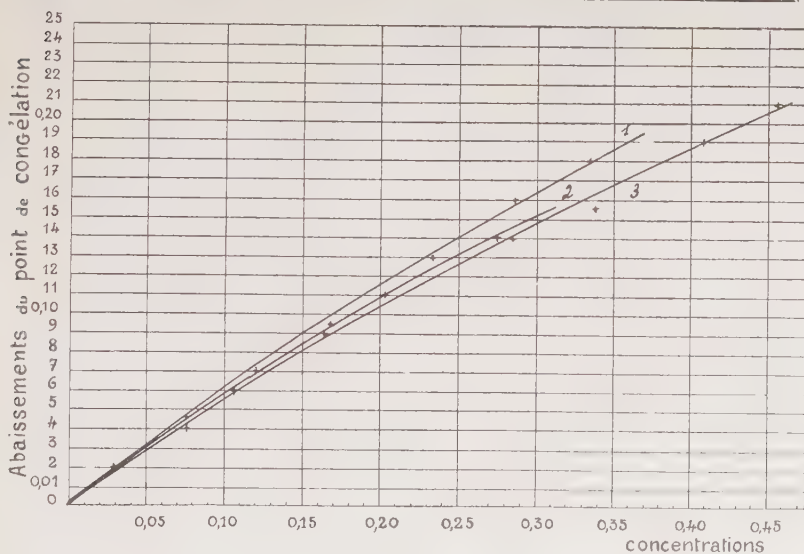


FIG. 23. — Graphique des cryoscopies, dans le benzène, de la vanilline, du pipéronal et de l'aldéhyde extrait de l'*Hanghomia Marseillei*.

En appliquant la formule établie par M^{lle} M.-Th. FRANÇOIS (1).

$$\alpha = \frac{9 C_1 - 4,5 C_2 + C_3}{3 P_1}$$

A chacune des courbes relatives aux trois composés étudiés, on trouve les valeurs suivantes :

Vanilline	$\alpha = 0,529$
Pipéronal.....	$\alpha = 0,602$
Produit inconnu.....	$\alpha = 0,557$

Remarquons, en passant, que les coefficients angulaires des tangentes à l'origine des courbes correspondant à la vanilline et au composé inconnu sont très voisins ; d'ailleurs, dans les régions voisines de l'origine, les deux courbes sont pratiquement confondues : ceci démontre déjà, sans qu'il soit besoin d'aller plus loin, que les poids moléculaires des substances étudiées sont tout à fait comparables.

Pour calculer la valeur particulière de la constante K du benzène, il suffit d'appliquer la relation :

$$K = \alpha M$$

d'où pour la vanilline :

$$K_v = 0,529 \times 152 = 80,4$$

et pour le pipéronal :

$$K_p = 0,602 \times 151 = 91.$$

Si, maintenant, on attribue à K cette valeur expérimentale pour calculer le poids moléculaire du composé odorant, on obtient :

$$M_1 = \frac{K_v}{\alpha} = \frac{80,4}{0,557} = 144$$

$$M_2 = \frac{K}{\alpha} = \frac{91}{0,557} = 63.$$

L'écart qui sépare ces deux valeurs correspond sensiblement au degré de précision que l'on peut attendre de la

(1) M^{lle} M.-Th. FRANÇOIS. — *Op. cit.*, 1929, p. 136.

méthode cryoscopique. En attribuant à M la valeur moyenne 153,5 la formule brute du produit odorant devient sensiblement $C^8 H^8 O^3$, ce qui semble indiquer un composé isomère de la vanilline (poids moléculaire=152). Pour la formule $C^8 H^8 O^3$, les pourcentages des éléments constituants sont :

	Calculé	Trouvé
Carbone	63,157 %	63,2 %
Hydrogène	5,263 %	5,49 %
Oxygène	31,58 %	31,31 %

L'accord entre la valeur M et chacune des valeurs M_1 et M_2 obtenues expérimentalement avec K_v et K_p est excellent ; de plus, ces valeurs sont sensiblement symétriques, ce qui milite en faveur de l'exactitude de la méthode.

Notons enfin que l'application sans précaution de la formule de RAOULT, en donnant à la constante K la valeur habituelle ($K=50$), aurait conduit à un poids moléculaire de 30 environ, valeur incompatible avec les faits.

c) CARACTÉRISATION DES FONCTIONS CHIMIQUES

Après l'établissement de la formule brute, il a été procédé à la caractérisation des groupements fonctionnels.

Les fonctions : amine, amide, nitrile..., n'ont pas été recherchées, puisqu'il a été établi précédemment que le produit odorant n'était pas azoté.

RECHERCHE DE LA FONCTION ACIDE

Si l'on projette à la surface d'une solution saturée de bicarbonate de sodium une petite quantité de produit étudié, on n'observe aucun dégagement gazeux et, par agitation, aucune solubilisation du produit.

Une solution faite avec de l'alcool, préalablement neutralisé, est rigoureusement neutre.

De ces deux essais, on peut conclure qu'il n'existe aucune fonction acide libre dans la molécule.

RECHERCHE DE LA FONCTION ESTER

La recherche a été faite en hydrolysant par de la potasse alcoolique un poids connu de la substance odorante.

Après deux heures d'ébullition dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux, la solution limpide obtenue a été refroidie et traitée par un courant lent et prolongé d'anhydride carbonique. L'abondant précipité de bicarbonate de potassium, insoluble dans l'alcool, fut séparé par filtration ; la liqueur fut additionnée d'eau et l'alcool chassé par distillation sous pression ordinaire.

La liqueur aqueuse résiduelle a été ensuite épuisée à plusieurs reprises par de l'éther. Les solutions éthérées, réunies, ont été lavées avec de l'eau distillée et séchées sur du sulfate de sodium anhydre.

Après évaporation, le poids du résidu a été trouvé sensiblement égal au poids primitif. Purifiée par plusieurs cristallisations dans le mélange alcool-éther, la substance fond, au tube capillaire, vers 41-42° et donne une coloration rouge grenat avec le perchlorure de fer. Elle correspond donc bien à la matière première mise en œuvre.

D'autre part, après cet épuisement par l'éther, la solution a été acidifiée par de l'acide sulfurique dilué au 1/5° et agitée à nouveau et à plusieurs reprises avec de l'éther.

Ces solutions éthérées, lavées, séchées, abandonnent une *très petite quantité* d'un produit résineux nullement aromatique et ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer.

Ces résultats permettent d'affirmer que la potasse alcoolique à l'ébullition ne provoque aucune hydrolyse ; elle résinifie une faible portion du produit odorant. Il ne semble donc pas exister de fonction éther-sel.

RECHERCHE DE LA FONCTION ALDÉHYDE

Une petite quantité de substance, dissoute dans de la liqueur de Fehling, ne produisit aucune réduction, même après ébullition prolongée. Par contre, dans les mêmes con-

ditions, le nitrate d'argent ammoniacal a été réduit lentement.

Le réactif de SCHIFF (solution de rosaniline bisulfitée), additionné de quelques gouttes de solution alcoolique de produit odorant, s'est coloré après quelques instants en rouge violacé.

Avec le bisulfite de sodium, on a pu obtenir une combinaison cristallisée caractéristique des aldéhydes.

Une quantité, voisine de 0 gr. 50, du produit étudié, a été dissoute dans 30 cc. d'éther. Cette solution a été agitée, dans une ampoule à décantation, avec 50 cc. environ de solution de bisulfite de sodium à 40 %. Après un temps assez long et une agitation énergique, il s'est formé un magma cristallin blanchâtre.

Celui-ci a été recueilli, lavé d'abord à l'eau distillée, puis avec un peu d'éther ; finalement, il a été dissous dans une grande quantité d'eau. La solution fut alors acidifiée par de l'acide chlorhydrique au 1/5^e et privée de gaz sulfureux par barbotage prolongé d'hydrogène, puis épuisée à plusieurs reprises par de l'éther. Les solutions éthérées, réunies, lavées, séchées, ont abandonné par évaporation un résidu cristallin, mais passablement résinifié, qui a dû être purifié par plusieurs cristallisations dans le mélange alcool-éther. Le point de fusion a été le même que celui du produit odorant initial, c'est-à-dire 41-42°.

Après ces premiers essais, nous pensions bien être en présence d'un aldéhyde, mais nous n'étions pas autorisé à l'affirmer avant d'en avoir préparé les dérivés : phénylhydrazone, oxime, semicarbazone.

Phénylhydrazone.

Dans quelques centimètres cubes d'alcool à 95°, on a dissous 0 gr. 20 de produit odorant ; cette solution a été versée dans un mélange renfermant 2 cc. de phénylhydrazine redistillée, 3 cc. d'acide acétique pur, et 5 cc. d'eau distillée, et le tout a été chauffé au réfrigérant à reflux pendant une quinzaine de minutes.

Après refroidissement, l'hydrazone formée fut recueillie par filtration sur un disque de porcelaine perforé muni d'une rondelle de papier-filtre BERZÉLIUS. Les cristaux jaunes, essorés à la trompe, furent lavés très rapidement avec un peu d'alcool et finalement avec de l'eau distillée. Repris par de l'alcool bouillant, on les a fait recristalliser plusieurs fois de suite, jusqu'à point de fusion constant. Celui-ci a été trouvé de 138° au bloc MAQUENNE. Le rendement obtenu en phénylhydrazone a été de 39 %.

Oxime.

Une première solution a été faite en dissolvant 0 gr. 27 de chlorhydrate d'hydroxylamine dans la plus petite quantité d'eau possible, puis, elle a été alcalinisée par les quelques gouttes d'ammoniaque à 20 %, nécessaires pour obtenir le virage au bleu du papier de tournesol.

La deuxième solution a été obtenue par dissolution de 0 gr. 30 de substance dans la plus petite quantité d'alcool à 95° .

Les deux solutions furent réunies, puis, après un jour et demi, le mélange a été dilué dans une grande quantité d'eau distillée.

Il s'est produit immédiatement un précipité blanc nacré d'oxime qui a été recueilli. Repris par un mélange d'une partie d'alcool pour trois parties d'éther, l'oxime recristallisée fondait, au bloc MAQUENNE, à 138° .

Semicarbazone.

Il a été dissous 0 gr. 11 de chlorhydrate de semicarbazide et 0 gr. 14 d'acétate de sodium pur cristallisé dans la plus petite quantité d'eau distillée possible. Dans cette solution, on a versé goutte à goutte et en refroidissant, par agitation du tube dans un verre à expérience rempli d'eau, une solution alcoolique concentrée contenant 0 gr. 15 d'aldéhyde.

Après un contact de 30 minutes environ, le précipité a

été centrifugé et lavé avec de l'eau et de l'alcool, l'opération a été répétée en le délayant à chaque fois dans le solvant et en centrifugeant. Finalement, il a été repris par une assez grande quantité d'alcool à 50° bouillant. Le produit a cristallisé en refroidissant. Il était blanc, cristallin, très peu soluble dans l'eau et l'alcool à froid, mais beaucoup plus soluble à chaud. Son point de fusion instantané au bloc MAQUENNE, assez difficile à saisir, est de 256-258°.

Condensation avec l'aniline.

Le produit odorant, mis en solution dans l'alcool, a été condensé à chaud, molécule à molécule, avec de l'aniline. Après un temps assez court d'ébullition dans un petit ballon muni d'un réfrigérant à reflux, le produit de condensation a été obtenu par refroidissement.

Il se présente sous forme de longues aiguilles brillantes, jaunâtres, qui, purifiées plusieurs fois au moyen de l'alcool, fondaient à 67-68°.

De ces expériences, nous pensons être autorisé à conclure que le produit étudié possède un groupement *aldéhyde*.

RECHERCHE DE LA FONCTION PHÉNOL

Le produit, soumis à l'action des réactifs appropriés, atteste la présence dans sa molécule d'une ou plusieurs fonctions phénoliques.

Réactions colorées.

On sait qu'il se développe instantanément une coloration intense rouge grenat si une trace de produit, dissoute dans très peu d'alcool et diluée dans un peu d'eau distillée, est additionnée d'une goutte de perchlorure de fer officinal au 1/10°.

Le réactif de MILLON (nitrate mercurique) donne, même à froid, avec un cristal de produit odorant, une coloration rouge pourpre intense.

Par la réaction d'ALOY et RABAUT, on obtient, avec le nitrate d'uranium, une faible coloration rouge (1).

La réaction de LIEBERMANN, qui est pratiquée en laissant tomber une trace de produit étudié dans deux centimètres cubes de réactif de LIEBERMANN (1 gr. de nitrite de potassium dans 100 gr. d'acide sulfurique pur, $D=1,84$) (2), a donné une coloration jaune qui, par chauffage au bain-marie bouillant, est devenue rouge foncé, puis brune. Par addition ménagée d'eau, le liquide avait une couleur rougeâtre très intense.

L'acide sulfurique formolé (3) — Réactif de MARQUIS — a donné à chaud un précipité blanc floconneux, mais, en opérant comme l'indique DENIGÈS (4), sans addition préalable d'eau, il s'est développé une coloration jaune citron qui est devenue rouge foncé par addition ménagée d'eau distillée.

Par contre, la réaction de CRUMP (5) qui a été essayée en dissolvant 0 gr. 02 environ de produit odorant dans 2 cc. de chloroforme, puis en ajoutant une pastille de potasse et une goutte d'alcool, n'a donné aucune coloration du chloroforme ni de la pastille de potasse.

Formation de dérivés bromés.

Une solution du produit odorant faite avec un peu d'alcool, puis diluée avec quelques centimètres cubes d'eau distillée, a produit, avec une solution saturée d'eau de brome, un précipité blanc floconneux.

(1) J. ALOY et Ch. RABAUT. — Caractérisation de la morphine et des phénols à l'aide des sels d'uranium. *Bull. Soc. chim.*, Paris, juin 1914, (4^e série), **15**, pp. 680-682.

(2) LIEBERMANN. — Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenole. *Berichte d. d. ch. Ges.*, 1874, **7**, pp. 247-250.

(3) Jean POUGET. — Un réactif général des phénols. *Bull. Sc. pharmacol.*, mars 1909, **16**, pp. 142-145.

(4) Formule de DENIGÈS : 2 cc. de formol pour 100 cc. de $H^2 SO^4$ pur à 66° Bé.

(5) C. CRUMP. — On a new reaction of phenol. *Chem. News*, 1869, **20**, p. 126.

Recristallisé de l'eau, dans laquelle il est peu soluble à froid, mais davantage à chaud, il se présente sous forme de fines aiguilles soyeuses, dont le point de fusion déterminé au tube capillaire est de 84-85°.

Dosage alcalimétrique de la fonction phénol.

Nous avons essayé de déterminer le nombre de groupements phénoliques au moyen d'un dosage alcalimétrique.

Une quantité de 0 gr. 0578 de substance a été dissoute dans 20 cc. d'alcool neutre. La solution obtenue a été additionnée de II gouttes de solution alcoolique de phtaléine de phénol, et saturée au moyen de la solution N/50 de potasse alcoolique.

La coloration, d'abord légèrement jaune, devint rosée au terme de la réaction, puis ne tarda pas à disparaître.

Après un temps assez long, il se produisit un dépôt brunâtre.

Calcul. — 0 gr. 02128 de substance a été saturé par 18 cc. 9 de solution de potasse N/50, soit par 0 gr. 02128 de potasse.

La molécule (152 gr.) nécessiterait donc 55 gr. 9.

Le poids moléculaire de la potasse étant 56, on constate que la molécule du produit odorant est saturée par une molécule de potasse et que, par conséquent, il ne semble bien exister qu'une seule fonction phénol libre dans la molécule.

Dosage de l'ion hydrogène mobile.

Le dosage de la fonction phénol par la méthode qui vient d'être décrite était un procédé d'évaluation rapide, et même sujet à erreur, qu'il fallait compléter et vérifier par une méthode plus rigoureuse.

A cet effet, nous avons mis en œuvre la méthode de dosage

de l'ion H mobile, imaginée par TSCHUGAEFF et ZEREWITINOFF (1).

Principe. — On sait que les composés organo-magnésiens réagissent sur les corps possédant de l'hydrogène acide ou bien de l'hydrogène mobile, soudés soit à l'oxygène, soit au soufre, soit à l'azote..., c'est-à-dire sur tous les dérivés oxhydrylés, les dérivés aminés, etc.

Or, le produit odorant, qui possède à la fois une ou plusieurs fonctions aldéhyde et phénol, devait se combiner avec le composé organo-magnésien. Mais, tandis que celui-ci réagit sur la fonction aldéhydique en donnant, sans plus, un dérivé d'addition, dans le cas de la fonction phénolique il y a à la fois formation d'un dérivé de substitution et production de méthane. La réaction est si complète qu'elle permet le dosage de la fonction phénol en mesurant le dégagement gazeux produit.

Si donc on ajoute à une combinaison oxhydrylée complètement privée d'humidité, en solution dans un solvant organique approprié et anhydre, un excès d'iodure de méthylmagnésium également dissous dans le même solvant, il y a immédiatement un dégagement de méthane proportionnel au nombre d'atomes d'H actif qui déterminent ce dégagement.

Solvant. — Le solvant auquel a été donnée la préférence a été l'oxyde d'amyle. Mais, au début, nous avons eu des déboires, car ce produit ne nous a pas été fourni suffisamment pur par l'industrie.

En effet, des essais faits avec des substances connues ayant donné des volumes de méthane bien supérieurs aux volumes théoriques, nous avons alors constaté que le composé organo-magnésien produisait un dégagement gazeux avec le solvant seul.

(1) D'après H. MEYER. — Analyse et détermination de la constitution des composés organiques (Edit. française par Marcel BERNHEIM, Paris, 1924, II, p. 899).

Il a donc fallu procéder à sa purification, car, vraisemblablement, l'oxyde d'amylo devait contenir non seulement de l'humidité, mais certains produits oxyhydrilés (de l'alcool amylique probablement).

Purification du solvant. — Après quelques essais d'abord infructueux, nous nous sommes arrêté au procédé suivant, qui nous a donné toute satisfaction :

Une quantité appropriée d'oxyde d'amylo a été versée dans un flacon bien sec, contenant du sodium étiré, muni d'un bouchon de liège traversé par un tube effilé pour permettre le dégagement du gaz.

Après plusieurs jours de contact, lorsque le dégagement eut cessé, le solvant a été distillé sous pression ordinaire en présence de sodium : la fraction de cœur, seule, a été utilisée pour faire le dosage.

Réactif. — L'iodure de méthyl-magnésium a été préparé en mélangeant dans un récipient sec 100 gr. d'oxyde d'amylo récemment purifié, 35 gr. d'iodure de méthyle anhydre et pur, 9 gr. de magnésium sec en tournure, et quelques paillettes d'iode bi-sublimé. La réaction a été amorcée par quelques instants de chauffage modéré. Après qu'elle fut terminée, le mélange a été chauffé pendant une heure, au bain-marie bouillant, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, puis ensuite d'un réfrigérant descendant pour distiller l'iodure de méthyle n'ayant pas réagi.

Appareil. — L'appareil (fig. 24) monté pour faire ce dosage comprenait d'abord un nitromètre de LUNGE : sorte de tube de verre gradué communiquant par sa partie inférieure en forme d'olive avec un tube de caoutchouc épais, relié à un tube évasé servant de réservoir à mercure, et muni à sa partie supérieure d'un robinet à deux voies le mettant en communication soit avec une sorte de petit entonnoir, soit avec un tube à dégagement.

Ce nitromètre enfermé dans un manchon de verre, dans lequel on pouvait établir une circulation d'eau, communi-

quait par son tube latéral, muni d'un tube de caoutchouc épais, avec un vase à réaction maintenu dans un cristallisoir qui recevait l'eau du manchon et se vidait au moyen d'un siphon, ceci afin d'égaliser les températures à l'intérieur du nitromètre et du vase à réaction. Ce dernier était un petit vase conique, à l'intérieur duquel était disposé un tube à essai de longueur réduite, de façon qu'il se place de travers et ne se vide de son contenu qu'en basculant légèrement le vase conique.

Manipulation. — Toute la verrerie nécessaire a été préalablement séchée dans l'étuve à 100° et mise à refroidir dans une cloche, en présence d'anhydride phosphorique.

Il a été pesé très exactement une certaine quantité de substance, soit 0 gr. 2276, qui a été introduite dans la fiole conique rigoureusement sèche, puis dissoute dans 20 cc. d'oxyde d'amyloxyde en s'aidant d'une chaleur modérée.

Après complet refroidissement, on a versé 5 cc. du mélange magnésien dans le petit tube à essai et, aussitôt, celui-ci a été placé avec précaution dans la fiole conique. Cette dernière, immédiatement bouchée, fut mise en communication avec le nitromètre de LUNGE.

Par suite d'une absorption d'oxygène par le réactif magnésien, il se produisit une dépression dans l'appareil. Pour

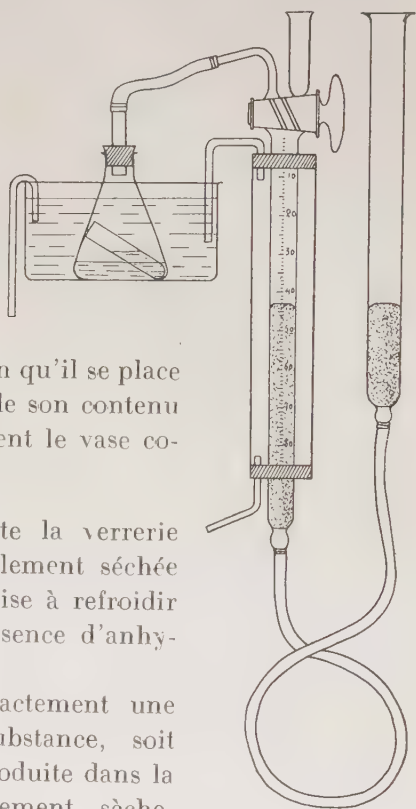


Fig. 24. — Dispositif utilisé pour le dosage de l'ion H mobile.

ramener la pression initiale, le robinet a été complètement retiré et immédiatement remplacé. A ce moment, le nitromètre a été mis en relation avec l'atmosphère et rempli de mercure par élévation du réservoir. Alors le robinet a été tourné de manière à le mettre maintenant en communication avec le vase à réaction.

Sans tarder plus longtemps, la circulation d'eau a été établie, et le vase conique incliné pour mettre en contact la substance avec le réactif magnésien. Instantanément, il se produisit un précipité verdâtre et un dégagement gazeux. Après légère agitation, l'appareil a été abandonné pendant quinze minutes pour que le dégagement soit total et qu'il y ait équilibre de température dans le vase à réaction et le nitromètre.

Ce temps passé, les deux niveaux de mercure ont été égalisés, en manœuvrant le réservoir, afin d'apprécier le volume de gaz dégagé.

Résultats. — Il a été mesuré 32 cc. de méthane à la température de 22° (qui était celle de l'eau circulante) et à la pression atmosphérique de 760 mm.

Calcul. — La teneur pour 100, en oxhydyle, se calcule à l'aide de la relation suivante :

$$\text{OH } \% = \frac{0,000719 \times V \times 17 \times 100}{16 \times S} = 0,0764 \times \frac{V}{S}$$

0,000719 étant le poids de méthane à 0° et sous 760 mm. de pression ;

16 le poids moléculaire du méthane.

17 grandeur de OH ;

V le volume de méthane, réduit à 0° et 760 mm., exprimé en cc. ;

S le poids de la substance en grammes.

Le volume de méthane dégagé et ramené à 0° et 760 mm. a été trouvé de 29 cc. 6, ce qui donne :

$$\text{OH } \% = \frac{0,0764 \times 29,6}{0,2276} = 10.$$

Il y a donc 10 % d'oxhydryle, et, comme le poids moléculaire a été précédemment trouvé égal à 152, la molécule possède donc 15 gr. 2 d'OH ; en divisant par 17, on obtient le nombre d'oxhydryles dans la molécule, soit pratiquement un seul.

Le produit odorant ne contient donc qu'un seul groupement phénolique.

RECHERCHE DE LA FONCTION ÉTHER-OXYDE (1)

Nous avons pratiqué à la fois la recherche et le dosage de la fonction méthoxyle en déterminant l'indice de ZEISEL.

Principe. — Cette méthode, extrêmement élégante, et tout à fait précise, est basée sur la possibilité de transformer le groupement méthoxyle, sous l'action de l'acide iodhydrique, en iodure de méthyle, puis de doser celui-ci à l'état d'iodure d'argent. De la quantité du précipité argentique, il est facile d'évaluer le nombre de groupements $-O-CH^3$.

Appareil. — L'appareil le plus simple et le plus commode pour effectuer ce dosage est celui de MEYER (fig. 25).

Il se compose d'un vase à ébullition de BAMBERG, sorte de petit ballon muni latéralement d'un tube pénétrant à l'intérieur et plongeant jusqu'au fond du récipient. Celui-ci est adapté à un tube de verre de 50 cm. de long et de 10 mm. de diamètre, élargi en forme de cône à une certaine distance, faisant office de réfrigérant à air. Ensuite, le tube se recourbe pour venir déboucher dans un petit flacon laveur qui contiendra un peu d'eau et quelques milligrammes de phosphore rouge en suspension. Le tube efférent, très long, suit parallèlement le premier tube et arrive dans un flacon

(1) Nous remercions M. M.-M. JANOT, docteur ès sciences, assistant à la Faculté de Pharmacie, de nous avoir initié à cette technique et surveillé dans cette manipulation, avec sa grande compétence et avec l'amabilité qui lui est coutumière.

laveur en communication lui-même avec un second flacon semblable.

Mode opératoire. — Le phosphore qui a été mis dans le petit flacon laveur a pour but d'arrêter l'iode qui se trouverait entraîné.

On verse dans les flacons récepteurs une solution obtenue par dissolution de 2 gr. de nitrate d'argent dans 5 cc. d'eau distillée, puis addition de 45 cc. d'alcool absolu et une goutte d'acide nitrique.

Le vase à ébullition, dans lequel ont été versés 0 gr. 229 de substance et 10 cc. d'acide iodhydrique de poids spécifique 1,72 comme le recommande ZEISEL, a été assujéti à l'appareil, puis chauffé modérément, en même temps que l'on faisait passer un courant très lent d'anhydride carbonique dont on s'était assuré au préalable qu'il ne donnait aucun précipité avec le nitrate d'argent.

Après quinze minutes d'ébullition, le contenu du premier ballon de réception de l'iodure de méthyle commença à devenir trouble, puis bientôt tout le contenu du flacon devint opaque par suite de la précipitation du complexe argentique. La solution contenue dans le deuxième flacon étant restée limpide, on était à peu près certain que la totalité de l'iodure de méthyle avait réagi sur la première solution.

Le dosage dura une heure environ, et la fin de l'opération fut nettement indiquée par la clarification complète qui se produisit assez rapidement, laissant apparaître un dépôt devenu cristallin.

Les deux flacons récepteurs ont alors été détachés ; le con-

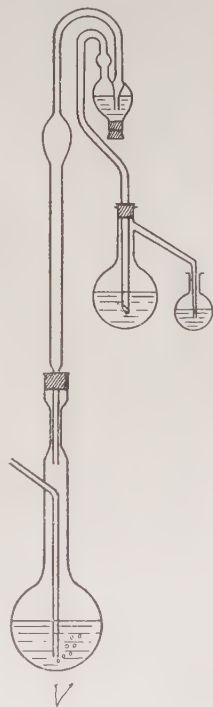


FIG. 25. — Appareil de H. MEYER, pour le dosage des groupements O. CH^3 .

tenu du deuxième récipient a été dilué de cinq fois son volume d'eau et, comme aucun précipité ne se produisit au bout de quelques minutes, ce liquide ne fut pas réuni à celui du premier flacon.

Ce dernier fut alors dilué jusqu'à un volume de 500 cc.

Le précipité qui adhéraît au tube adducteur fut détaché à l'aide d'une barbe de plume et d'un jet de pissette. Transvasée dans un vase à précipiter, la solution fut évaporée au bain-marie jusqu'à réduction de moitié de son volume. Nous avons ajouté ensuite une quantité d'eau distillée égale à celle disparue et quelques gouttes d'acide nitrique. Nous avons fait digérer à douce chaleur jusqu'à ce que l'iodure d'argent se soit complètement déposé.

Il ne restait plus qu'à peser le précipité argentique.

Un creuset filtrant en verre poreux 1 G. 3 fut séché à l'étuve à 100°, refroidi dans un dessiccateur, puis taré. On recueillit l'iodure d'argent par filtration sur ce creuset de verre. Le précipité a été lavé soigneusement, puis séché à l'étuve jusqu'à poids constant ; l'augmentation de poids donna celui de l'iodure d'argent.

Résultat. — La prise d'essai, qui était de 0 gr. 229, a donné un précipité d'iodure argentique de 0 gr. 341, soit pour une molécule de produit odorant, 226 gr. 3. Ce poids étant très voisin du poids moléculaire de l'iodure d'argent qui est de 235 gr., et sachant que l'iodure d'argent correspond molécule à molécule à l'iodure de méthyle et finalement à un groupe méthoxyle, on peut donc conclure que le produit étudié ne contenait qu'un seul groupement méthoxyle.

Remarque. — Nous pensons que le dosage aurait été encore plus précis si nous avions dissous la substance odorante dans un solvant approprié, vraisemblablement l'acide acétique.

d) POSITIONS DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS

Nous venons de voir que la substance odorante retirée de la racine de la liane **Hang-Hom** possède une fonction aldé-

hyde, une fonction phénol libre et un groupement méthoxyle.

La formule brute précédemment établie $C^8 H^8 O^3$, peut s'écrire : $C^6 H^3 (CHO) (OH) (O.CH^2)$.

Il restait donc à établir l'édifice moléculaire. Pour déterminer les positions respectives de ces groupements, nous avons eu recours à la fusion alcaline. On sait en effet que, sous l'action de la potasse en fusion, une fonction aldéhyde d'abord transformée en fonction acide est finalement détruite, qu'une fonction phénol libre reste identique, mais qu'un groupement méthoxyle redevient phénolique.

Le produit odorant devait donc nous donner, suivant les conditions expérimentales, d'abord un acide diphénol, puis le diphénol correspondant (la formation de pyrocatéchine prouvant l'existence des groupements phénoliques en position *ortho*, celle de résorcine en position *méta*, celle d'hydroquinone en position *para*).

La production et la caractérisation de l'acide diphénol indiquant la position de la fonction aldéhyde par rapport aux autres groupements phénoliques, il ne reste plus ensuite qu'à rechercher, entre les deux fonctions phénol, celle qui est méthylée.

FUSION ALCALINE

Dans un mortier de verre, 0 gr. 40 de produit odorant a été trituré avec un excès de potasse, soit 5 grammes environ. Le mélange, versé dans un creuset de silice, a été chauffé au bain de sable.

Vers 120° environ, le mélange pulvérulent devint jaune verdâtre, puis se boursoufla. Après 200°, il devint pâteux, puis fluide, et finalement liquide. Il se produisit, semblait-il, un léger départ gazeux.

La fusion a été maintenue pendant 30 minutes environ vers 300°.

Après refroidissement du creuset dans le bain de sable, le mélange solidifié a été dissous dans 50 cc. d'eau distillée et la solution a été filtrée dans une ampoule à décantation.

Le soluté jaune verdâtre obtenu a été acidifié par de l'acide sulfurique à 20 %, ce qui produisit un léger dégagement gazeux. La solution prit une teinte rosée. Les nouveaux produits organiques ainsi libérés en solution aqueuse furent extraits par agitation, à quatre reprises, chaque fois avec 15 à 20 cc. d'éther.

Les liqueurs éthérées soutirées ont été réunies et lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée. L'acide diphénol formé a été extrait par agitation de la solution éthérée avec 50 cc. de solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium. Les eaux de lavage ont été réunies aux solutions bicarbonatées.

L'éther a été alors desséché sur du sulfate de sodium anhydre, puis filtré dans un petit cristalliseur. Après évaporation spontanée, il est resté un résidu cristallisé en très fines aiguilles incolores.

La solution bicarbonatée qui s'était emparée de l'acide formé a été acidifiée par de l'acide sulfurique à 20 % pour mettre en liberté cet acide organique. Après cessation de l'effervescence, la solution acide a été épuisée à plusieurs reprises avec de l'éther. Les liqueurs éthérées obtenues ont été réunies, lavées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et finalement desséchées sur du sulfate de sodium anhydre.

Le résidu obtenu, après évaporation du solvant, était cristallisé en petits cristaux roses, solubles dans une solution de bicarbonate de sodium avec dégagement gazeux.

Après cet essai, deux substances nouvelles restaient à identifier.

Identification. — La première substance abandonnée par l'éther après épuisement par la solution bicarbonatée devait être un des diphénols : pyrocatéchine, résorcine ou hydroquinone.

Cristallisé en fines aiguilles incolores, le nouveau produit était très soluble dans l'eau.

Sa solution étendue, additionnée de quelques gouttes de perchlorure de fer dilué, ne donna aucune coloration dans les premiers instants, mais, au bout de quelques minutes,

une légère teinte violette apparut. La même réaction, faite avec une solution plus concentrée, produisit immédiatement une coloration violette intense.

La résorcine donne une coloration semblable, tandis qu'avec la pyrocatechine et l'hydroquinone il se serait développé une coloration verte fugace.

En opérant la réaction de CRUMP, seule la pastille de potasse se colora en rouge carmin, indiquant la présence de résorcine. Avec la pyrocatechine, la pastille serait devenue verte et bistre avec l'hydroquinone.

La réaction de LIEBERMANN a donné une coloration bleu violacé, devenant rouge violacé, puis brun violet.

A peu près certain après ces premiers essais qu'il s'agissait bien de résorcine, nous avons fait les deux réactions caractéristiques suivantes :

Environ 1 centigramme de produit analysé a été fondu avec 1 cc. d'acide sulfurique et 1 décigramme d'azotite de sodium. Le mélange, versé dans 10 cc. d'eau, a été alcalinisé par de l'ammoniaque et agité avec de l'alcool amylique. Celui-ci se colora en rouge carmin, avec fluorescence rouge cinabre.

Dans une seconde expérience, le produit sec a été chauffé vers 150° avec de l'anhydride phthalique. Le mélange, repris par de l'eau légèrement ammoniacale après complet refroidissement, a donné une solution de fluorescéine à reflets verdâtres, qui, après addition d'eau de brome, se sont transformés en une magnifique coloration rouge due à la formation d'éosine.

Le point de fusion du produit étudié a été trouvé de 108-109°.

Le produit obtenu par la fusion alcaline était de la résorcine et les positions respectives des fonctions phénoliques se trouvaient donc en « méta ».

Remarque. — Nous avons constaté à la suite de plusieurs fusions alcalines opérées sur le produit odorant que, si la température était maintenue à 300° pendant une heure et

plus, tout le produit était transformé en résorcine, tandis que, dans les conditions expérimentales précédemment décrites, il y avait en même temps production d'un acide diphénol.

C'est celui-ci que nous allons maintenant chercher à identifier.

Extrait au moyen de la solution bicarbonatée sodique, il était très soluble dans l'eau, ainsi que dans les principaux solvants organiques.

Il cristallisait tantôt en petits cristaux roses, tantôt en fines aiguilles soyeuses légèrement jaunâtres.

Il était soluble dans les solutions bicarbonatées et carbonatées, avec dégagement gazeux, prouvant ainsi la présence d'une fonction acide dans sa molécule.

Le perchlorure de fer donnait une coloration rouge violacé intense, et l'eau de brome un précipité jaunâtre.

La présence de fonctions phénols ne faisait donc aucun doute.

Nous étions en présence d'un acide résorcylique dont l'identification allait nous fixer sur la position de la fonction aldéhyde.

Cet acide a été purifié par cristallisations successives jusqu'à point de fusion constant, et nous avons été assez surpris en constatant que celui-ci était supérieur à ceux que donnent les auteurs aux trois acides résorcyliques.

Le point de fusion instantané, pris au bloc MAQUENNE, a été trouvé de 243° en opérant avec l'acide desséché à l'étuve à 100° . En opérant différemment, on observe que, vers 100° , les cristaux se déshydratent en changeant d'aspect, puis, vers 150° , la substance commence à émettre des vapeurs blanchâtres et ne tarde pas à se volatiliser complètement.

Il est alors complètement impossible de déterminer un point de fusion fixe autrement que par la méthode de la fusion instantanée.

L'acide sulfurique formolé donnait une coloration jaune devenant brunâtre par chauffage. En opérant d'une autre

manière, c'est-à-dire en ajoutant au réactif une très petite quantité d'eau, la coloration primitivement jaune devenait rouge groseille, puis finalement brunâtre.

Avec le réactif de MILLON, il se développait une coloration d'abord jaune verdâtre, devenant rapidement jaune doré ; après un léger chauffage, la coloration devenait rouge foncé, puis finalement jaune citron.

Cet acide était soluble dans l'acide nitrique en donnant une solution jaune, puis jaune d'or.

Il réduisait la liqueur de FEHLING à chaud et en solution assez concentrée, mais, par contre, il ne réduisait pas nettement le nitrate d'argent ammoniacal.

L'hypochlorite de calcium ou celui de sodium produisait une coloration d'abord violette très fugace, devenant rouge, puis verdâtre.

La coloration rouge violacé obtenue avec le perchlorure de fer laissait à penser que c'était l'acide β -résorcylique qui s'était produit au cours de la fusion alcaline, car l'isomère α ne donne aucune coloration et l'isomère γ une coloration bleu foncé intense, mais pour qu'il ne subsiste aucun doute, nous avons préparé nous-même l'acide β -résorcylique à partir de la résorcine afin de le comparer avec celui dérivant de notre produit odorant.

PRÉPARATION DE L'ACIDE β -RÉSORCYLIQUE

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, 20 grammes de résorcine ont été chauffés pendant une heure et demie avec 100 grammes de bicarbonate de potassium et 200 cc. d'eau.

Après refroidissement et dilution, la solution a été acidifiée par de l'acide chlorhydrique dilué et l'acide libéré a été extrait au moyen de l'éther. Afin d'obtenir une séparation complète de l'acide, l'éther d'épuisement a été agité avec une quantité de solution saturée de bicarbonate de potassium, qui, soutirée, puis acidifiée, a été épuisée par de l'éther nouveau. Après évaporation de ce solvant, nous

avons obtenu un résidu cristallisé d'acide β -résorcylique dont le rendement a été de 57 %.

Nous avons vérifié l'identité de cet acide en constatant : 1° qu'il était soluble dans une solution de bicarbonate de sodium avec dégagement gazeux ; 2° que sa solution aqueuse, additionnée d'une goutte de perchlorure de fer, donnait une coloration rouge violacé intense, tandis qu'avec les hypochlorites la coloration était d'abord violette fugace, devenant rouge, puis finalement verdâtre.

Au cours de la purification de l'acide, nous avons constaté que celui-ci ne cristallisait pas toujours sous la même forme : tantôt il se présentait en très fines et belles aiguilles soyeuses jaune pâle, tantôt en petits cristaux roses, et cependant, après dessiccation à 100-110, le point de fusion des uns et des autres était toujours de 243°.

Très souvent les cristaux d'une même sorte, réunis et mis à recristalliser, donnaient des cristaux très différents.

Nous avons pensé que le produit contenait des proportions différentes d'eau de cristallisation.

L'expérience a montré que l'acide β -résorcylique cristallisait tantôt avec une demi-molécule d'eau, tantôt avec une molécule, tantôt avec une molécule et demie (nous n'avons pas pu obtenir des teneurs supérieures et cependant d'autres auteurs ont trouvé 3 et 2 $\frac{1}{2}$ molécules d'eau). Or, nous avons constaté que, pour une teneur donnée en eau, on pouvait avoir indifféremment des petits cristaux roses ou des fines aiguilles.

Après ces recherches, nous ne serions pas surpris que l'acide β -résorcylique soit une substance polymorphe.

Pour être certain de l'identité du produit préparé par voie chimique avec l'acide provenant de la fusion alcaline, nous avons fait un mélange des deux et nous avons vérifié que le point de fusion était de 243°, identique à ceux pris isolément.

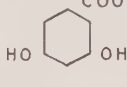
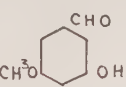
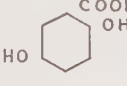
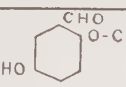
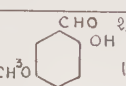
DIPHÉNOLS	ACIDES DIPHÉNOLS	ALDÉHYDES DIPHÉNOLS DÉRIVÉS MONOMÉTHYLÉS
PYROCATÉCHINE 	ACIDE PROCATÉCHIQUE 	 3-méthoxy-4-oxy-benzaldéhyde VANILLINE P.F. 81°
		 3-oxy-4-méthoxy-benzaldéhyde ISOVANILLINE P.F. 116-117°
	ACIDE PYROCATÉCHIQUE 	 ?
		 2-oxy-3-méthoxy-benzaldéhyde ORTHOVANILLINE P.F. 45-46°
RÉSORCINE 	ACIDE α -RÉSORCYLIQUE 	 3-oxy-5-méthoxy-benzaldéhyde P.F. 130°-131°
	ACIDE β -RÉSORCYLIQUE 	 2-méthoxy-4-oxy-benzaldéhyde P.F. 153°-155°
		 2-oxy-4-méthoxy-benzaldéhyde ALDÉHYDE PARA-MÉTHOXY-SALICYLIQUE P.F. 41-42°
HYDROQUINONE 	ACIDE GENTISIQUE 	 ?
		 2-oxy-5-méthoxy-benzaldéhyde (huile jaune) P.F. 4°

Tableau des relations de la vanilline et de ses isomères avec les diphénoles.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

De toutes les expériences précédentes, il n'y avait plus de doute que le produit odorant étudié possédait ses groupements phénoliques en position méta puisqu'il donnait naissance à de la résorcine, et la fonction aldéhyde en ortho par rapport aux fonctions phénols, la fonction aldéhyde oxydée en fonction acide ayant donné l'acide β -résorcylrique.

Pour connaître la constitution définitive du produit odorant, il ne restait plus qu'à savoir quelle fonction phénol était méthylée.

Or, les deux dérivés méthylés sont connus : Le premier, méthylé en position ortho par rapport au groupement aldéhydrique, possède un point de fusion de 153° , différent donc de celui de notre produit et, de plus, il n'est pas entraînable par la vapeur d'eau ; quant à l'autre, méthylé en position para, son point de fusion est de $41-42^{\circ}$, donc identique à celui de notre produit odorant.

Nous donnons, page 105, le tableau des isomères de la vanilline, avec les diphénols et les acides phénoliques correspondants.

Le produit cristallisé retiré des racines de la liane Hang-Hom est identique à celui extrait par Ernest GOULDING et Russell George PELLY d'une racine odorante appelée **Murundo**, Asclépiadacée appartenant au genre *Chlorocodon* (1) et probablement à l'espèce *C. Whiteii*, et à celui contenu dans la racine d'une autre Asclépiadacée, *Decalepis Hamiltonii* Wight et Arn. (2).

Cependant, nous avons complété notre étude chimique en préparant nous-même l'aldéhyde para-méthoxysalicylique afin de le comparer avec le produit naturel.

(1) E. GOULDING et R. G. PELLY. — A new isomeride of vanillin occurring in the root of a species of *Chlorocodon*. *Proceed. Chem. Society*, London, 1908, XXIV, pp. 62-63.

(2) RAO et IYENGAR. — Öl von *Decalepis Hamiltonii*. *Perfumer Record*, 1923, **14**, p. 300, in : Bericht von SCHIMMEL et C^{ie}, Miltitz, Leipzig, 1924, p. 23.

SASTRY (S. G.). — *Perfumer Record*, 1923, **14**, p. 376.

C. — Préparation de l'aldéhyde para-méthoxysalicylique

Pour obtenir l'aldéhyde para-méthoxysalicylique il a fallu d'abord préparer l'aldéhyde résorcylique à partir de la résorcine et au moyen de la méthode de GATTERMANN (1), couramment employée pour introduire un groupe aldéhydique dans un noyau benzénique.

a) OBTENTION DE L'ALDÉHYDE RÉSORCYLIQUE

L'appareil utilisé comprenait un générateur de gaz chlorhydrique composé d'un ballon muni d'un tube de sûreté à boules et d'un tube à dégagement communiquant avec un flacon laveur rempli d'acide sulfurique, ceci afin d'obtenir de l'acide chlorhydrique sec.

Ce gaz allait ensuite barboter dans une fiole conique, au moyen d'un tube plongeant jusqu'au fond du récipient et largement évasé à son extrémité pour éviter son obturation (l'expérience ayant montré la nécessité de prendre cette précaution).

Le flacon, hermétiquement fermé par un bouchon de liège, était en outre muni d'un réfrigérant à reflux, en communication, au moyen d'un tube à dégagement, avec un flacon laveur contenant de la lessive de soude pour retenir l'excès de gaz chlorhydrique et dont le tube efférent était dirigé dans l'évier.

Tout l'appareil était monté dans une hotte fermée, à cause de la très grande toxicité de l'acide cyanhydrique qu'il fallait employer.

En premier lieu, le générateur d'acide chlorhydrique a été chargé de chlorure de sodium fondu (ceci pour éviter la production de mousse) et d'acide sulfurique ; dans la fiole conique contenant 10 grammes de résorcine dissoute dans 30 cc. d'éther anhydre, on a versé, en prenant les précautions d'usage, 5 cc. d'acide cyanhydrique anhydre. Ensuite, le mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfu-

(1) GATTERMANN (L.) et KÖBNER (M.). — Synthese von Oxyaldehyden der Benzolreihe. *Ber. d. d. chem. Gesell.*, 1899, **32**, p. 278-283.

rique a été chauffé modérément afin d'avoir un dégagement lent, mais continu, de gaz chlorhydrique.

Au bout d'un quart d'heure environ, la solution éthérée commença à se troubler légèrement, puis le mélange devint de plus en plus opaque par formation d'un précipité jaune assez abondant qui se déposa. Avec le temps, il devint pâteux et aurait même obturé le tube à dégagement si l'on n'eût pas pris soin d'évaser ce dernier à son extrémité.

Lorsque l'absorption de l'acide chlorhydrique ne se fit plus, l'opération était terminée.

On abandonna alors au repos le précipité pendant un temps assez long, puis il fut lavé avec de l'éther et finalement repris par 40 grammes d'eau bouillante.

La solution limpide, jaune, abandonnée au refroidissement, laissa cristalliser de très belles aiguilles jaunes, de point de fusion 134-135°.

Les eaux-mères concentrées donnèrent également des cristaux par refroidissement, mais ceux-ci n'étant pas purs, nous avons dû les purifier par recristallisation dans l'eau jusqu'à point de fusion de 134-135°.

Bien que le point de fusion fût le même que celui de l'aldéhyde recherché, nous avons cependant vérifié l'identité du produit en caractérisant la fonction phénol au moyen du perchlorure de fer, qui a donné une coloration rouge violacé, et la fonction aldéhyde en vérifiant la solubilité du produit dans une solution à 40 % de bisulfite de sodium.

Le rendement en aldéhyde résorcylique a été de 48 %.

b) MÉTHYLATION DE L'ALDÉHYDE RÉSORCYLIQUE (1)

A une solution de 10 grammes d'aldéhyde résorcylique dans la plus petite quantité possible d'alcool méthylique, ont été ajoutés 10 à 15 grammes de sulfate neutre de méthyle, puis, goutte à goutte, une solution chaude de

(1) P. FRIEDLÆNDER. — Notiz über p.-Methoxysalicylaldehyd. — *Monatshefte für Chemie*, Wien, 1909, **30**, p. 879-881.

15 grammes de carbonate de sodium dans 80 grammes d'eau.

Le mélange chauffé à 70-80° en agitant devint trouble, puis un corps huileux jaunâtre se sépara au fond du récipient.

Au bout d'un temps jugé suffisant, 300 cc. d'eau ont été ajoutés et distillés afin d'obtenir à l'état de pureté le produit méthylé (l'isomère ortho n'étant pas entraînable par la vapeur d'eau).

Le distillat qui contenait en suspension la substance aromatique fut épuisé à plusieurs reprises avec de l'éther, qui, lavé, séché sur du sulfate de sodium anhydre et évaporé, abandonna de très belles aiguilles incolores. Le rendement a été de 29 %.

Sur le produit purifié par plusieurs cristallisations dans le mélange alcool-éther, nous avons fait les essais d'identité.

Les cristaux incolores avaient une odeur vanillinée, une saveur sucrée, puis âcre et finalement piquante.

Extrêmement peu solubles dans l'eau, ils l'étaient, par contre, notablement dans les principaux solvants organiques : alcool, éther, chloroforme, benzène. Solubles dans les huiles végétales, ils l'étaient plus difficilement dans l'éther de pétrole et l'alcool amylique.

L'acide sulfurique les dissolvait en donnant un liquide coloré en rouge saumon, l'acide chlorhydrique en rose et l'acide nitrique en vert.

Les solutions alcalines : soude, potasse, ammoniacque, les dissolvaient, ainsi que la solution à 5 % de carbonate de sodium.

En solution dans l'éther, ils donnaient, après une agitation prolongée avec une solution de bisulfite de sodium, une combinaison cristallisée.

En solution dans un peu d'alcool très dilué, ils donnaient avec le perchlorure de fer une coloration rouge grenat intense, disparaissant par une trace d'acide chlorhydrique ou même d'acide acétique.

Le point de fusion non corrigé, pris au tube capillaire,

était identique à celui du produit odorant naturel retiré des racines de la liane Hang-Hom, c'est-à-dire 41-42°.

D. — Identification du produit naturel avec l'aldéhyde préparé

Une petite quantité de produit odorant naturel a été mélangée avec une quantité égale de produit préparé par voie chimique. Le point de fusion est resté de 41-42°.

De même, l'oxime dérivant du produit synthétique et celle du produit naturel avaient, séparément ou mélangées, le même point de fusion de 138°. Les semicarbazones de l'un et de l'autre avaient le même point de fusion instantanée de 255-258°. Le mélange de ces deux dérivés fondait à la même température dans les mêmes conditions.

Pour terminer cette identification, il a été procédé au dosage des éléments C, H et N de la semicarbazone :



provenant du produit préparé au laboratoire et du produit naturel afin de les comparer et aussi de compléter l'étude de ce dérivé de l'aldéhyde para-méthoxysalicylique qui, à notre connaissance, n'est pas encore décrit.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

	CARBONE %	HYDROGÈNE %	AZOTE %
Calculé	51 gr. 7	5 gr. 3	20 gr. 1
Trouvé. {	Naturel . .	52 gr. 43	5 gr. 29
	Synthèse .	52 gr. 32	5 gr. 34
			18 gr. 7
			18 gr. 9

Nous pouvons donc conclure, à l'aide de ces faits, que le produit odorant retiré des racines de la liane laotienne Hang-Hom est l'aldéhyde para-méthoxysalicylique.

CHAPITRE III.

ÉTUDE DU PRODUIT ODORANT DANS LA PLANTE

A. — Dosages du produit odorant

a) DANS LA RACINE

Le produit odorant étant dès lors complètement connu, il pouvait être utile de connaître la proportion de cette substance dans les racines, les tiges, et de comparer les chiffres obtenus dans l'une et l'autre des variétés blanche et rouge.

Pour doser ce produit isomère de la vanilline, nous avons primitivement adopté la méthode de TIEMANN (1).

Celle-ci, nous le rappelons, consiste d'épuiser, par de l'éther, les gousses de vanille réduites en poudre fine, dans un appareil de SOXHLET, d'agiter cette solution éthérée à plusieurs reprises avec une solution de bisulfite, de laver celle-ci à l'éther pour la priver d'impuretés, puis de l'acidifier pour libérer la vanilline, de chasser SO^2 par un courant d'hydrogène, d'épuiser par de l'éther et enfin de peser la vanilline restant après évaporation de ce solvant.

Appliquée au dosage de l'aldéhyde para-méthoxysalicy-

(1) F. TIEMANN et W. HAARMANN. — Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Vanillins in der Vanille. *Ber. d. chem. Gesell.*, 1875, 8, pp. 1115-1122.

lique dans la racine de la liane Hang-Hom, cette méthode s'est montrée défectueuse. Il faut faire un épuisement pendant au moins 12 heures; d'autre part, le traitement de la solution bisulfitique par un acide et le dégagement du gaz sulfureux provoquent une altération de la substance, de sorte que le résidu est brun, à odeur forte, et ne ressemble plus au produit aromatique.

Aussi, nous avons adopté une méthode qui, sans être parfaite, nous a permis d'obtenir un résidu faiblement coloré, sinon à odeur franche, du moins très voisine de celle du produit pur, et des chiffres comparables paraissant très voisins de la réalité.

Principe. — On entraîne la totalité du produit odorant par un courant de vapeur d'eau. Le distillat est épuisé par de l'éther ; le résidu impur est repris par une solution de carbonate de sodium à 5 %, qui laisse une autre substance blanchâtre inodore ou à odeur très faiblement empyreumatique également entraînée par la vapeur d'eau. La solution sodique filtrée, acidifiée par un acide dilué, est épuisée par de l'éther qui, après évaporation, abandonne le produit odorant, que l'on pèse avec précision.

Mode opératoire. — 20 grammes de poudre fine de racine ont été introduits dans un ballon d'un litre avec 800 cc. d'eau distillée et quelques grains de pierre ponce. On distille sous pression ordinaire, en prenant les précautions d'usage contre la mousse. Lorsqu'on s'aperçoit qu'il n'y a plus d'entraînement de produit odorant, on prolonge encore la distillation une demi-heure ; après quoi, un centimètre cube de distillat recueilli ne doit plus donner de coloration avec le perchlorure de fer. Cette manipulation dure environ une heure et demie.

La totalité du distillat est agitée avec 200 cc. d'éther, employés en trois fois. La solution éthérée est lavée à l'eau distillée, séchée sur du sulfate de sodium anhydre, filtrée et mise à évaporer spontanément dans un cristalliseur.

Le résidu est alors repris par 20 cc. de solution de carbonate de sodium à 5 % que l'on filtre dans une ampoule à décantation. On rince avec 30 cc. d'eau distillée, employée en trois fois, le cristalliseur et le filtre, puis les eaux de lavage sont réunies à la solution sodique verdâtre, qui est alors acidifiée par de l'acide chlorhydrique à 10 %.

Lorsque l'effervescence est terminée, on épuise à nouveau avec 100 cc. d'éther employés en trois fois. La solution éthérée est lavée. On rince le récipient et le filtre à plusieurs reprises avec quelques centimètres cubes d'éther, que l'on ajoute à la solution filtrée. On abandonne à l'évaporation à l'air libre et, finalement, on pèse le résidu obtenu.

Résultats. — La racine de la liane Hang-Hom contient, en moyenne, pour la variété blanche, 0 gr. 33 % d'aldéhyde aromatique et pour la variété rouge, 0 gr. 28.

Nous avons été surpris de constater que la racine de la variété rouge, plus aromatique que celle de la variété blanche, contenait un peu moins de produit odorant.

Nous pensons que le résidu brun, d'aspect résineux, à odeur aromatique, qui se produit lorsqu'on distille avec de l'eau l'extrait alcoolique, est plus abondant dans la racine de la variété rouge et lui communique par conséquent une odeur plus prononcée, alors que sa teneur en aldéhyde paraméthoxysalicylique est moins élevée.

b) DANS LA TIGE

Nous avons fait le dosage de la même manière que pour la racine, mais nous avons constaté que très peu de produit était entraîné par la vapeur d'eau.

Le résidu final étant de l'ordre de quelques milligrammes, et aussi pour opérer avec plus de précision, nous avons pratiqué un dosage colorimétrique.

Ce résidu a été repris par quelques centimètres cubes d'alcool à 90° et la solution a été versée dans une petite fiole jaugée de 50 cc. Nous avons ajouté 3 cc. exactement

mesurés de solution officinale de perchlorure de fer et nous avons complété avec de l'eau distillée.

D'autre part, une solution témoin a été faite en pesant très exactement un centigramme de produit odorant pur, qui a été dissous dans 50 cc. d'alcool à 90°. Dans une fiole jaugée de 50 cc. ont été versés 5 cc. de la solution alcoolique précédente et 3 cc. de perchlorure de fer officinal. La fiole a été remplie jusqu'au trait de jauge par de l'eau distillée.

Les teintes de ces deux liqueurs ont été comparées.

La première était la plus colorée et, à 10 cc. de celle-ci, il a fallu ajouter 35 cc. d'eau pour avoir égalité de coloration avec le tube-étalon.

La teneur pour la prise d'essai était donc de 0 gr. 0045.

Comme cette quantité provenait de 20 grammes de poudre de tige, la teneur dans celle-ci était alors de 0 gr. 0225 %.

On voit donc que le produit odorant est beaucoup plus abondant dans les racines que dans les tiges, où la teneur est pratiquement insignifiante.

B. — Essai de localisation du produit odorant dans les cellules de la racine

Connaissant la nature du produit odorant et ses principales réactions colorées, d'ailleurs très voisines de celles de la vanilline, il nous a semblé qu'il serait facile de le localiser dans les cellules de la racine.

Nous avons voulu mettre à profit la coloration rouge grenat que donne le perchlorure de fer. Des coupes de racines ont été traitées pendant 15 minutes, dans un verre de montre, par du perchlorure de fer dilué au 1/10°. Ensuite lavées et montées dans une goutte de glycérine, elles furent examinées entre lame et lamelle. Nous avons remarqué une coloration rougeâtre prononcée dans les cellules épidermiques et sous-épidermiques, ainsi que dans la zone externe du parenchyme cortical. Ensuite, nous avons fait une contre-

épreuve en mettant à profit la solubilité du produit dans certains réactifs. De nouvelles coupes furent traitées pendant 12 heures par une solution à 40 % de bisulfite de sodium. Après plusieurs lavages, elles furent traitées à nouveau par du perchlorure de fer.

Les cellules colorées dans la première expérience, qui n'auraient pas dû l'être, cette fois, par suite de la disparition du produit odorant, l'étaient à nouveau et aussi intensément.

Ce premier essai paraissait donc négatif.

Nous avons alors traité des nouvelles coupes par de l'acide sulfurique résorciné légèrement dilué. Le produit odorant donne avec ce réactif une coloration rouge violacé qui n'a pas été remarquée dans les cellules de la racine.

Mettant à profit la propriété que possède l'aldéhyde paraméthoxysalicylique de se transformer sous l'action d'un acide en une substance violette insoluble dans les principaux solvants, comme l'éther, l'alcool, l'éther de pétrole, nous avons disposé sous une petite cloche, en superposant un cristallisateur contenant de l'acide chlorhydrique, un autre cristallisateur contenant des coupes à sec, et finalement une petite capsule de porcelaine contenant quelques aiguilles de produit odorant.

Cette substance, au bout d'un temps assez long, devint violette. Cependant, les coupes furent abandonnées encore plusieurs jours sous la cloche. Ensuite, quelques-unes furent examinées directement dans une goutte de glycérine, les autres, de la même manière, après traitement dans l'alcool, l'éther et l'éther de pétrole. En aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence de coloration violette dans les cellules de la racine.

Après avoir renouvelé un très grand nombre de fois ces expériences, nous supposons que le produit odorant doit se trouver en solution dans le latex, ce qui expliquerait l'impossibilité dans laquelle nous nous sommes trouvé de le localiser.

C. — Recherches sur la provenance glucosidique du produit odorant

Malgré que nous ne possédions que des racines sèches de la liane **Hang-Hom**, nous avons cependant tenté d'élucider si le produit odorant n'était pas à l'état de glucoside dans la plante, ceci à cause de la très grande difficulté qu'il y aurait eu à obtenir de notre lointaine colonie une plante stabilisée.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE

Nous avons commencé par concasser grossièrement la racine de **Hang-Hom**, puis nous en avons pesé 100 grammes que nous avons projetés petit à petit dans un ballon taré contenant 500 gr. d'alcool à 80° bouillant et 2 gr. de carbonate de calcium.

Ensuite, nous avons immédiatement ajusté un réfrigérant à reflux et fait bouillir pendant 20 minutes.

Après ce temps, nous avons séparé le marc, que nous avons fait sécher, afin de le pulvériser finement. La poudre ainsi obtenue a été remise dans le ballon avec la solution alcoolique, à laquelle nous avons ajouté 400 cc. d'eau distillée.

Nous avons ensuite distillé l'alcool sous pression ordinaire.

Lorsque le produit odorant commença à paraître dans le réfrigérant, nous avons remplacé le flacon récepteur par un autre, pour recueillir le distillat. Quand celui-ci parut ne plus entraîner de produit, la distillation fut continuée jusqu'à ce qu'une petite quantité de distillat, additionnée de perchlorure de fer, ne donnât plus aucune coloration. Nous étions certain à ce moment que tout avait été entraîné.

Le poids primitif fut alors rétabli par addition d'eau, et ensuite nous avons ajouté 10 gr. d'acide sulfurique pur, adapté le réfrigérant à reflux et fait bouillir pendant 15 minutes.

Puis nous avons distillé en recueillant le filtrat qui, additionné de perchlorure de fer, nous donna une coloration. La totalité de ce second distillat fut agitée avec de l'éther à plusieurs reprises ; la solution, lavée, desséchée sur du sulfate de sodium anhydre, filtrée et finalement évaporée, abandonna une très petite quantité de produit odorant impur.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE

Nous avons projeté, comme dans la première expérience, cette fois 150 gr. de raciné grossièrement concassée dans un ballon taré contenant 750 gr. d'alcool à 80° et 2 gr. de carbonate de calcium.

Après avoir fait bouillir pendant 20 minutes au réfrigérant à reflux, nous avons séparé le marc, que nous avons desséché à l'étuve à 100-110°, finement pulvérisé et mis à bouillir avec de l'alcool pendant une heure.

La liqueur fut séparée du marc et celui-ci fut traité de la même manière avec 300 cc. d'alcool à 80° nouveau, puis deux fois de suite pendant une demi-heure avec chaque fois 300 cc. d'eau distillée.

Tous les liquides furent réunis dans un grand ballon taré et distillés sous pression réduite jusqu'à ce que le distillat ne donnât plus de coloration avec le perchlorure de fer. De cette façon, nous étions certain que tout le produit odorant libre était entraîné.

Ensuite, le liquide a été concentré, toujours sous pression réduite, et le résidu, après refroidissement, a été repris par une quantité d'eau thymolée suffisante pour obtenir un liquide représentant son poids de plante.

Nous avons déterminé le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur de ce liquide.

Pour cela, 10 cc. ont été mis dans une fiole jaugée de 50 cc. avec 10 cc. de sous-acétate de plomb pour déféquer, et nous avons complété au trait de jauge avec une solution saturée de sulfate de sodium pour éliminer l'excès de plomb. La solution, décantée, étant encore légèrement colorée, nous

avons ajouté 1 gr. de noir animal purifié et nous avons filtré.

Cette dilution fut examinée au polarimètre et nous avons noté la déviation observée.

D'autre part, 10 cc. ont été prélevés pour doser le sucre réducteur par la méthode de G. BERTRAND.

La liqueur primitive fut alors divisée en deux parties : l'une de 50 gr. que nous avons mise dans un petit ballon hermétiquement fermé au moyen d'un bouchon de liège ficelé, et qui devait constituer notre témoin ; l'autre, constituée du reste du liquide, a été placée de la même manière dans un autre petit ballon, mais avec 1 gr. d'invertine dont nous avons préalablement vérifié l'activité. Les deux ballons furent placés dans une étuve à 37° pendant trois jours.

Après ce temps, nous avons déterminé le pouvoir réducteur et le pouvoir rotatoire du liquide fermentaire de la même manière que précédemment. Nous avons noté les résultats. Le poids du petit ballon et celui de son contenu ont été notés et nous avons fait bouillir pendant 20 minutes, pour détruire l'invertine, puis nous avons rétabli le poids primitif après complet refroidissement.

A ce même liquide, nous avons ajouté 1 gramme d'émulsine active, puis nous avons mis à l'étuve comme précédemment. Au bout de six jours, nous avons repris le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur.

Le liquide fut alors additionné d'une assez grande quantité d'eau et nous avons distillé. Le distillat ne nous a jamais donné de coloration avec le perchlorure de fer.

Alors nous avons ajouté 10 cc. d'acide sulfurique et fait bouillir au réfrigérant à reflux pendant 15 minutes. Ensuite nous avons distillé. Cette fois le distillat additionné de perchlorure de fer nous a donné faiblement la coloration rouge grenat caractéristique du produit odorant.

Pour terminer, nous avons pris le pouvoir réducteur et le pouvoir rotatoire du liquide témoin.

	DÉVIATIONS OBSERVÉES	SUCRE RÉDUCTEUR dans 100 cc.
Avant l'action des ferments.	+ 2° 20'	2 gr. 95
Après iavertine	— 1° 25'	5 gr. 47
Après émulsine	— 1° 25'	5 gr. 47
	Distillation, pas de produit odorant.	
Témoin	+ 2° 20'	

L'examen des résultats montre que l'émulsine est sans action sur la liqueur extractive préparée avec la racine, et que l'apparition de la substance odorante dans le distillat, après action de l'acide sulfurique, n'est pas le résultat d'une hydrolyse.

Il semble donc que la racine de Hang-Hom ne contient pas de glucoside et que le produit odorant ne provient pas de l'action diastasique d'un ferment du genre de l'émulsine.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES ALCALOÏDES

A. — Recherche des alcaloïdes

C'est surtout à la présence de glucosides très précieux pour la thérapeutique, comme la strophantine et l'ouabaïne, que la famille des Apocynacées doit son importance. Des alcaloïdes s'y rencontrent quelquefois, mais ils ont moins d'intérêt pour la Matière médicale. Néanmoins, nous avons cru devoir les rechercher dans la racine de la liane **Hang-Hom**.

L'essai a été effectué sur le liquide extractif acide restant après distillation de l'alcool et entraînement par la vapeur d'eau du produit odorant de la liqueur obtenue après épuisement de la poudre au moyen de l'alcool tartrique (Voir page 67).

Ce liquide a d'abord été filtré, pour le débarrasser de la matière rougeâtre d'aspect résineux qui avait précipité. Ensuite, introduit dans une ampoule à décantation, il a été agité à plusieurs reprises avec de l'éther, pour éliminer toute substance étrangère.

Après ce traitement, il a été ajouté une quantité d'ammoniaque suffisante pour alcaliniser le liquide, et celui-ci a été épuisé à plusieurs reprises par de l'éther. Ces solutions éthérées ont été lavées à l'eau distillée, puis agitées avec de l'acide chlorhydrique au 1/10°.

Sur ce liquide acide susceptible de contenir des alcaloïdes, nous avons fait agir les réactifs principaux des alcaloïdes.

loïdes (réactifs de MAYER, de DRAGENDORFF et de BOUCHAR-DAT) ; les résultats furent nettement positifs.

Un second essai a été réalisé d'une autre manière.

Le résidu de la poudre épuisée par l'éther (voir page 70) a été humecté avec une solution de carbonate de sodium à 10 %, puis introduit à nouveau dans l'appareil à épuisement continu de M. FRANÇOIS et traité à nouveau de la même manière par de l'éther sulfurique.

Après un temps jugé suffisant, la solution étherée a été remplacée par du chloroforme, et l'extraction a été reprise.

Nous avons obtenu finalement deux liqueurs séparées, qui ont été agitées l'une et l'autre individuellement avec de l'acide chlorhydrique au 1/10°.

Sur chacune des deux liqueurs acides, nous avons fait réagir les réactifs des alcaloïdes. La première, provenant de l'éther, donna des précipités très nets, mais la seconde ne donna rien.

De ces essais, nous croyons être autorisé à dire que la racine de la liane **Hang-Hom** contient, à côté du produit odorant, des bases alcaloïdiques.

Mais, pour poursuivre l'étude de celles-ci, il nous fallait traiter de plus grandes quantités de plantes. Nous nous sommes alors adressé à l'industrie, et les Etablissements NITZBERG, à Chaleix, ont bien voulu se charger de ce travail. A cette occasion nous nous faisons un devoir de remercier bien vivement M. Charles NITZBERG de l'aide désintéressée qu'il a bien voulu nous apporter et de rendre hommage à son esprit scientifique qui lui dicta ce geste.

B. — Extraction industrielle des alcaloïdes

PREMIÈRE OPÉRATION

La matière traitée fut le résidu des racines préalablement épuisées par le benzène pour l'extraction du produit odorant.

4 kg. furent traités par de l'alcool à 80° dans l'usine de Chaleix. La liqueur obtenue fut distillée sous pression réduite. On obtint un résidu d'aspect résineux rouge-brun, pesant 80 grammes, qui fut séparé de la solution aqueuse.

Celle-ci fut agitée avec une quantité suffisante d'éther, à plusieurs reprises, pour extraire les substances étrangères. Cet éther d'agitation, évaporé, abandonna 11 gr. de matières odorantes. Alors, la solution aqueuse fut additionnée d'un excès d'ammoniaque et traitée successivement par une quantité d'éther suffisante, employée en plusieurs reprises, puis par du chloroforme.

Les solutions éthérées et chloroformiques furent concentrées par distillation.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE

3 kgs de plante furent traités par de l'éther, en présence d'un excès d'ammoniaque, puis par du chloroforme.

TROISIÈME EXPÉRIENCE

3 kgs de plante furent traités par de l'alcool, comme dans la première expérience. On a obtenu une matière extractive déposant, après élimination de l'alcool, une substance odorante provenant de l'éther d'agitation avant alcalinisation. Après quoi, le liquide fut alcalinisé par de l'ammoniaque en excès et épuisé successivement par de l'éther, puis par du chloroforme.

Nous avons travaillé alors au laboratoire sur les solutions éthérées et chloroformiques qui nous furent adressées.

Les solutions étaient très fortement colorées et laissaient déposer, après un temps assez long, une matière résineuse qui était ensuite complètement insoluble dans le solvant.

Ces solutions ont été versées, séparément, dans des ampoules à décantation, et traitées à plusieurs reprises par de l'acide chlorhydrique au 1/10° ; les solutions chlorhydriques étaient colorées en jaune plus ou moins foncé ; elles furent alors traitées par du noir animal purifié.

Chaque solution filtrée devenue incolore fut alors alcalinisée par de l'ammoniaque. Examinée aux rayons ultra-violets, elle a manifesté une fluorescence bleue. Puis nous avons épuisé cette solution, à plusieurs reprises, par de l'éther. Cette fois la solution aqueuse n'était presque plus fluorescente, tandis que la solution éthérée l'était devenue.

La solution éthérée fut alors épuisée par de l'acide chlorhydrique au $1/10^{\circ}$. Après examen aux rayons ultra-violets, la fluorescence de la solution éthérée disparut presque tout à fait, tandis que la solution chlorhydrique manifestait une fluorescence, mais moindre que celle précédemment signalée.

L'alcaloïde ou les alcaloïdes à l'état de base étaient donc plus fluorescents qu'à l'état de sel, car des liquides d'épuisement, obtenus avec de l'acide sulfurique au $1/10^{\circ}$ et examinés, donnèrent une fluorescence de même intensité que celle obtenue avec l'acide chlorhydrique.

Les solutions acides furent alors évaporées à une douce chaleur.

Les résidus furent toujours minimes et nullement cristallisés, même examinés au microscope.

Repris par de l'eau distillée légèrement acidifiée par de l'acide chlorhydrique, ils ont fourni une solution qui donnait cependant les réactions des alcaloïdes avec les réactifs de BOUCHARDAT, de MAYER et de DRAGENDORFF.

Nous avons essayé d'obtenir le produit basique lui-même en évaporant la solution éthérée ou chloroformique après alcalinisation avec de l'ammoniaque ; nous avons obtenu des traces de substance, d'aspect huileux, fluorescente aux rayons ultra-violets.

Notre conclusion est que la racine contient bien un ou plusieurs alcaloïdes, mais en très petite quantité.

CONCLUSIONS

Ce travail représente la monographie, aussi complète que les matériaux mis entre nos mains l'ont permis, d'une liane indochinoise appelée **Hang-Hom**.

Il apporte sa modeste contribution à l'inventaire de plantes susceptibles d'application industrielle des Colonies françaises, un des buts principaux que se propose le Laboratoire de recherches de la Faculté de Pharmacie de Paris, dirigé par M. le Prof^r Em. PERROT.

Parce que la racine et la tige de la liane Hang-Hom possèdent une odeur agréable, on pouvait penser à une utilisation possible ; c'est d'ailleurs ce qui a engagé à en tenter l'étude et c'est pourquoi nous avons, après les premières recherches de notre confrère M. INGÉ, essayé de la réaliser de notre mieux.

Après un historique relatant ce qu'on connaissait de la plante, nous avons procédé à son identification botanique et démontré qu'elle n'appartenait pas, comme on l'avait cru un moment, au genre *Hemidesmus*, de la famille des Asclépiadacées, mais qu'elle devait être rangée dans les Apocynacées. Grâce à l'aide effective de l'un des principaux collaborateurs de la « Flore de l'Indochine », M. F. GAGNEPAIN, nous en avons fait le type d'un genre nouveau, comprenant pour l'instant une seule espèce, le *Hanghomia Marseillei* F. Gagnep. et A. Thénint.

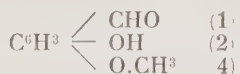
Les caractères extérieurs et la structure histologique ont été décrits avec soin, en particulier la morphologie de la fleur, où la présence de pollen pulvérulent (et non de pollinies) permet nettement de conclure à une Apocynacée et

rend désormais la confusion avec l'*Hemidesmus indicus* R. Br. impossible.

L'isolement du principe odorant et son étude font l'objet de la seconde partie de ce mémoire.

L'analyse ayant révélé la présence d'un groupement aldéhydique et de deux fonctions phénol, dont une méthylée, ainsi que les positions respectives de ceux-ci, a permis l'identification de la substance odorante avec l'un des isomères de la vanilline.

Pour confirmer cette interprétation, nous avons préparé cet isomère et acquis la certitude que nous étions bien en présence de l'aldéhyde para-méthoxysalicylique, de formule :



Après quelques essais, nous avons institué une méthode de dosage, basée sur l'entraînement par la vapeur d'eau, purification et pesée du résidu soluble dans l'éther ; elle a donné le chiffre moyen de 3 gr. de produit odorant par kilo de racine, ce qui est malheureusement une trop faible proportion pour l'avenir économique de la plante.

Ajoutons que la racine de la variété rouge, quoique légèrement plus odorante, est cependant un peu moins riche en produit aromatique que la racine de la variété blanche. Il est possible que la teneur plus grande en résine dans la racine de la variété rouge soit l'explication de cette particularité.

La tige ne renferme qu'une très faible quantité de produit odorant.

Il importait aussi de savoir si cette substance se produisait par action diastasique sur un glucoside. L'action de l'émulsine sur la matière première sèche n'a rien donné et, pour conclure définitivement, il faudrait opérer sur des racines fraîches ou stabilisées comme l'ont fait MM. PERROT et GORIS pour de nombreuses espèces, et peut-être aussi en employant de préférence la diastase même du végétal.

La présence d'aldéhyde para-méthoxysalicylique, déjà

signalée dans deux Asclépiadacées, est maintenant démontrée chez une Apocynacée ; il est vraisemblable que le même principe odorant sera ultérieurement retrouvé dans des plantes appartenant à cette famille et à celle des Apocynacées.

Quant aux essais de localisation du produit odorant, ils ont été à peu près infructueux et nous supposons que ce produit est dissous dans une matière grasse qui se trouve en abondance dans le latex.

Enfin, la présence d'alcaloïde dans la racine n'est pas douteuse, mais la proportion en est certainement infime et il nous semble pratiquement irréalisable de mener à bien sur ce point des recherches plus avancées.

Vu : Le Président de Thèse,

Emile PERROT.

Vu : Le Doyen,

Paul GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

A. — BOTANIQUE,

Historique de *PHanghomia Marseillei* et de *PHemidesmus indicus*

- ACHARD. — Sur les lianes du Haut-Laos. *Bull. économ. Indo-Chine*, 1902, n^{os} 2 et 3.
- AINSLIE (Whitelaw). — *Materia medica*. 2^e édition, London, 1826, I, p. 381-383.
- BENTHAM (G.) et HOOKER (J. D.). — *Genera Plantarum*. Londini, II, 1873-1876, p. 681 à 740.
- CCSTANTIN (J.). — Asclépiadées, in : LECOMTE (H.), Flore générale de l'Indochine, IV, fasc. 1, Paris, 1912, p. 1 à 154.
- CREVOST (C.). — Catalogue complet des produits destinés à l'Exposition coloniale de Marseille. 1 brochure, Hanoï, 1905.
- CREVOST (C.). — Exposition coloniale internationale de Marseille, 1922. Rapport sur les produits d'origine végétale (plantes à parfum, p. 228 et 234).
- FLUCKIGER (F. A.) et HANBURY (D.). — Histoire des Drogues d'origine végétale. — Traduction J.-L. DE LANESSAN. Paris, O. DOIN, édit., 1878, II, p. 72 à 74.
- GATTEFOSSÉ (J.). — Végétaux aromatiques de l'Indochine. *La Parfumerie moderne*, nov. 1919, **10**, p. 193.
- GUIBOURT (N.-J.-B.-G.) et PLANCHON (G.). — Histoire naturelle des Drogues simples. 7^e édition en 4 volumes, Paris, 1876, II, p. 184-185 et 574.
- LANESSAN (J.-L. DE). — Manuel d'Histoire naturelle médicale. Paris, 1880, II, p. 913, et 2^e édition, 1885, I, p. 893.
- LANESSAN (J.-L. DE). — Les Plantes utiles des Colonies françaises Paris, Imprimerie Nationale, 1886, p. 644-645.
- LINNÉ (C.). — *Species Plantarum* (1^{re} édition). Holmiae, 1753, I, p. 211.
- MARSEILLE, directeur de la Station agricole de Xieng-Khouang. Rapport manuscrit inédit, 1928.

- PERROT (Em.). — Asclépiadacées et leurs produits. *Mémoire manuscrit déposé pour le Prix MENIER*, Ecole supérieure de Pharmacie, Paris, 1891, p. 32, etc.
- PITARD (J.). — Apocynacées, in : LECOMTE (H.), Flore générale de l'Indochine, III, Paris, 1933, p. 1087-1262.
- PLANCHON (G.) et COLLIN (E.). — Les Drogues simples d'origine végétale. Paris, 1895, I, p. 691-692.
- RICARDCU (J.-M.). — Etude des Asclépiadacées. *Thèse dipl. Pharm.*, Paris, déc. 1893.
- SCHUMANN (K.). — Apocynaceæ, in : ENGLER (A.) et PRANTL (K.), Die natürlichen Pflanzenfamilien, IV, 2, Leipzig, 1895, p. 109-189, et Suppléments (Nachträge), I (1897), p. 283 ; II (1900), p. 54 ; III (1906), p. 294 ; IV (1915), p. 244.
- SPIRE (C.). — Contribution à l'étude des Apocynées, et en particulier des lianes indochinoises. *Thèse Doct. Sc. natur.*, Paris, avril 1905, in : Travaux du Laboratoire de Matière médicale de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris, II, 1904-1905.
- (X...). — Commissariat général de l'Indochine à l'Exposition de Roubaix. L'Indochine, Paris, 1911, CHALLAMEL, édit. (214 p. in-8°).

B. — CHIMIE

- ALOY (J.) et RABAUT (Ch.). — Caractérisation de la morphine et des phénols à l'aide des sels d'uranium. *Bull. Soc. chim. de France*, Paris, juin 1914, (4^e s.), 15, p. 680-682.
- BEILSTEIN. — Handbuch der organischen Chemie, 4^e édit., Berlin, 1927, X, p. 377, 388 et 404.
- CASTELLANA (V.). — Metodo per ricercare l'azoto nelle sostanze organiche. *Gazz. chim. ital.*, 1904, 34, II, p. 357-360.
- CRUMP (C.). — On a new reaction of phenol. *Chem. News*, 1869, 20, p. 126.
- DENIGÈS (G.). — Précis de Chimie analytique. Paris, A. MALOINE, édit., 4^e édit., 1913, p. 70 ; 5^e édit., 1920, p. 56.
- FRANÇOIS (Maurice). — Appareil à épuisement continu pour analyse. *Journ. de Pharm. et de Chimie.*, nov. 1913, (7^e s.), 8, p. 409-410 (avec figure), et : Manipulations de Chimie analytique appliquée, Paris, DOIN, édit., 1919, p. 106.
- FRANÇOIS (M^{lle} M.-Th.). — Influence des corps dissous sur l'abaissement moléculaire du point de congélation dans le benzène et le nitrobenzène. *Thèse Doct. Sc. phys.*, Paris, 1929, pp. 123, 136, etc.

- FRIEDLAENDER (P.). — Notiz über p. Methoxysalicylaldehyd. *Monatsh. für Chemie*, Wien, 1909, **30**, pp. 879-881.
- GATTERMANN (L.) et KÖBNER (M.). — Synthese von Oxyaldehyden der Benzolreihe. *Ber d. d. chem. Gesell.*, 1899, **32**, pp. 278-283.
- GOULDING (Ernest) et PELLY (Russel George). — A new isomeride of vanillin occuring in the root of a species of Chlorocodon. *Proceedings chem. Soc.*, London, 1908, **24**, pp. 62-63.
- GOULDING (Ernest) et PELLY (Russell George). — Note on p. methoxysalicylaldehyd and its occurence in the root of a species of Chlorocodon. *Proceedings chem. Soc.*, London, 1911, **27**, p. 235.
- LIEBERMANN (C.). — Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenole. *Ber d. d. chem. Gesell.*, 1874, **7**, pp. 247-250.
- MARQUIS (Eduard). — Ueber den Verbleib des Morphins im Organismus der Katze. *Arbeiten des pharmakologischen Institutes zu Dorpat*, XIV, Stuttgart, 1896, pp. 131-134.
- MEYER (Hans). — Ueber Esterifizierungen mittels Schwefelsäure (II). *Monatsh. für Chemie*, Wien, 1904, **25**, pp. 1201-1214 (fig. p. 1213), et : Analyse et détermination de la constitution des composés organiques. Edition française par Marcel BERNHEIM, Paris, Albin MICHEL, édit., 1924, II, p. 899.
- OTT (E.) et NAUEN (E.). — Ueber die Vanillin-Isomeren der Resorcy-Reihe. *Ber d. d. chem. Gesell.*, 1922, **55**, p. 920-929.
- POUGNET (Jean). — Un réactif général des phénols. *Bull. des Sc. pharmacol.*, mars 1909, **16**, pp. 142-145.
- RAO (G. S.) et IYENGAR (S.). — Öl von *Decalepis Hamiltonii*. *Perfum. Record*, 1923, **14**, p. 300, in : *Bericht von SCHIMMEL*, 1924, p. 23.
- SASTRY (G. S. G.). — Öl von *Decalepis Hamiltonii*. *Perfum. Record*, 1923, **14**, p. 376, in : *Bericht von SCHIMMEL*, 1924, p. 23.
- TIEMANN (F.) et HAARMANN (W.). — Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Vanillins in der Vanille. *Ber d. d. chem. Gesell.*, 1875 **8**, p. 1115-1122.
- TIEMANN (F.) et PARRISIUS (A.). — Ueber Abkömmlinge des Resorcins. *Ber d. d. chem. Gesell.*, 1880, **13**, p. 2366.
-

ORLÉANS. — SOCIÉTÉ NOUVELLE DE L'IMPRIMERIE DU LOIRET
